ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-Wien, BAUR-Zürich, BENEDICKS-Stockholm, BENNEWITZ-Jena, BILTZ-Hannover, BJERRUM-Kopenhagen, BORN-Cambridge, BRAUNE-Hannover, BREDIG-Karlsruhe, BRÖNSTED-Kopenhagen, CENTNERSZWER-Warschau, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, COEHN-Göttingen, COHEN-Utrecht, DEBYE-Leipzig, DONNAN-London, DRUCKER-Upsala, EBERT-Karlsruhe, EGGERT-Leipzig, EUCKEN-Göttingen, v. EULER-Stockholm, FAJANS-München, FRANCK-Kopenhagen, FREUNDLICH-London, FRUMKIN-Moskau, FÜRTH-Prag, GERLACH-München, H. GOLDSCHMIDT-Göttingen, V. M. GOLDSCHMIDT-Göttingen, GRIMM-Ludwigshafen, HAHN-Berlin, v. HALBAN-Zürich, HANTZSCH-Dresden, HENRI-Lüttich, HERTZ-Berlin, HERZFELD-Baltimore, v. HEVESY-Freiburg i. Br., HINSHELWOOD-Oxford, HUND-Leipzig, HÜTTIG-Prag, JOFFÉ-Leningrad, KALLMANN-Berlin, KOSSEL-Danzig, KRÜGER-Greifswald, KUHN-Karlsruhe, LADENBURG-Princeton, LANDÉ-Columbus, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LONDON-Oxford, LUTHER-Dresden, MARK-Wien, MECKE-Heidelberg, MEITNER-Berlin, MEYER-Genf, MITTASCH-Oppau, MOLES-Madrid, NERNST-Berlin, J. und W. NODDACK-Berlin, PANETH-London, POLANYI-Manchester, RIESENFELD-Berlin, ROTH-Braunschweig, SCHEIBE-München, SCHMIDT-Münster, SCHOTTKY-Berlin, SEMENOFF-Leningrad, SIEGBAHN-Upsala, SIMON-Oxford, SMEKAL-Halle, SVEDBERG-Upsala, STERN-Pittsburgh, TAYLOR-Princeton, THIEL-Marburg, TUBANDT-Halle, VOLMER-Berlin, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Göttingen, WEGSCHEIDER-Wien, WEIGERT-Leipzig, WINTHER-Kopenhagen und anderen Fachgenossen

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG B

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE

BAND 26

MIT 97 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1934 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

Inhalt von Band 26.

Heft 1 und 2.

Ausgegeben im Juni 1934. Seite

G. Herzberg und *H. Sponer*, Über die Dissoziationswärme des Stickstoffmoleküls. (Mit 1 Figur im Text) 1
Paul Günther und *Günther Cohn*, Die Anregung von Gasreaktionen durch Ionen. (Mit 1 Figur im Text) 8
M. A. Govinda Rau und *B. N. Narayanaswamy*, Die Bestimmung von Dipolmomenten nach der Methode der verdünnten Lösungen. I. und II. Teil. (Mit 6 Figuren im Text) 23
P. Feldmann und *A. Stern*, Zur Photolyse der Silberhalogenide 45
Alfons Krause, Über Ferromagnetismus und Struktur des Eisen (II, III)-oxyds. (Mit 3 Figuren im Text) 58
G. Briegleb, Zur Theorie der Molekülverbindungen organischer Nitrokörper. (Mit 5 Figuren im Text) 63
Gerhard Brauer, Ein lichtelektrisches Photometer für reaktionskinetische Messungen. (Mit 1 Figur im Text) 71
W. Geffcken und *D. Price*, Zur Frage der Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens und der scheinbaren Molrefraktion in verdünnten Lösungen. (Mit 5 Figuren im Text) 81
I. N. Stranski und *R. Kaischew*, Über den Mechanismus des Gleichgewichtes kleiner Kriställchen. (Mit 2 Figuren im Text) 100
R. Kaischew und *I. N. Stranski*, Über den Mechanismus des Gleichgewichts kleiner Kriställchen. II 114
Alfred Coehn und *Bruno Wolfgang May*, Über das Ausbleiben der Photolyse extrem getrockneten Kohlendioxyds. (Mit 3 Figuren im Text) 117
H. Epstein und *W. Steiner*, Messung des RAMAN-Effektes bei tiefen Temperaturen. (Mit 8 Figuren im Text) 131

Heft 3.

Ausgegeben im Juli 1934.

Richard Reinicke, Bestimmt gerichtete, schwache Nebenvalenzkräfte als die wirklichen Farbträger (Chromophore). (Mit 11 Figuren im Text) 159
J. A. Christiansen und *Inger Wulff*, Untersuchungen über das LIESEGANG-Phänomen. I. Versuch zu einer Theorie von J. A. CHRISTIANSEN . . . 187
Sten Friberg, Über eine Gleichförmigkeit in der Dispersion flüssiger und gasförmiger Kohlenwasserstoffe. (Mit 2 Figuren im Text) 195
Karl F. Herzfeld und *Maria Goeppert-Mayer*, Das Verhalten von in Palladium gelöstem Wasserstoff. 203
K. W. F. Kohlrausch und *F. Köppl*, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung XXXII. Die RAMAN-Spektren der Paraffine. (Mit 3 Figuren im Text) 209
E. Pohland, Eine handliche Röntgen-Vacuumkamera für beliebige tiefe Temperaturen. (Mit 3 Figuren im Text) 238
M. Straumanis, Das Wachstum von Metallkristallen im Metalldampf. III. (Mit 7 Figuren im Text) 246

Heft 4 und 5.

Ausgegeben im August 1934.

J. C. Ghosh, *D. S. Narayana Murthi* und *D. N. Das Gupta*, Untersuchungen über die photosensibilisierende Wirkung von Jod. Die isomere Umwandlung von Allo-cinnamyliden-essigsäure in die Normalform. Teil I 255

O 2 H

Seite

J. C. Ghosh und *D. S. Narayana Murthi*, Untersuchungen über die photosensibilisierende Wirkung von Jod. Die isomere Umwandlung von Allo-cinnamyliden-essigsäure in die Normalform. Teil II 267

E. A. Moelwyn-Hughes, Die katalytische Wirksamkeit des Deuteriumions (D_3O^+). 272

E. A. Moelwyn-Hughes, Über den Temperaturkoeffizienten der Rohrzuckerinversion 281

Hua-Chih Cheng, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung XXXV. Die RAMAN-Spektren einiger Acetyl- und Acetonitrilverbindungen. (Mit 3 Figuren im Text) 288

A. Eucken und *H. Ahrens*, Die Normalschwingungen des Schwefelhexafluorids. (Teilweise unter Mitwirkung von E. BARTHOLOMÉ und L. BEWILOGUA.) (Mit 4 Figuren im Text) 297

I. N. Stranski und *R. Kaischew*, Über den Mechanismus des Gleichgewichts kleiner Kriställchen. III 312

R. Kaischew und *I. N. Stranski*, Zur kinetischen Ableitung der Keimbildungsgeschwindigkeit. (Mit 1 Figur im Text) 317

J. A. A. Ketelaar, Das elektrische Leitvermögen des Ag_2HgJ_4. Ein Beitrag zur Frage nach dem Leitungsmechanismus in den gutleitenden festen Stoffen. (Mit 2 Figuren im Text) 327

R. Klar, Über die Austauschbarkeit von Wasserstoffatomen in organischen Verbindungen mit den Wasserstoffatomen des Wassers 335

U. Dehlinger, Stetiger Übergang und kritischer Punkt zwischen zwei festen Phasen. (Mit 5 Figuren im Text) 343

F. Strassmann, Untersuchungen über Oberflächengrösse und Gitteränderungen kristallisierter Salze nach der Emaniermethode von HAHN. (Mit 1 Figur im Text) 353

F. Strassmann, Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Gitterstruktur und Gasdurchlässigkeit organischer Salze nach der Emaniermethode von HAHN 362

S. Götzky und *Paul Günther*, Die Anregung der Chlorknallgasreaktion durch Röntgenstrahlen 373

Dan Rădulescu und *Octavian Jula*, Beiträge zur Bestimmung der Abstufung der Polarität des Aminstickstoffes in den organischen Verbindungen. (Vorläufige Mitteilung) 390

Dan Rădulescu und *Octavian Julia*, Über die Rolle der Polarität der *N*-Atome bei der Bildung der farbigen Polynitrokomplexe der Benzolreihe . . . 395

Heft 6.

Ausgegeben im September 1934.

Hans Reischauer, Über die Adsorption von Sauerstoff und Wasserstoff an kompaktem Platin. (Mit 5 Figuren im Text) 399

Ernst Schaaff, Über den Einfluss von Gasen auf den lichtelektrischen Effekt des Platins. (Mit 8 Figuren im Text) 413

G. Karagunis und *G. Drikos*, Zur Stereochemie der freien Triarylmethylradikale. Eine total asymmetrische Synthese. (Mit 4 Figuren im Text) 428

Y. Go und *O. Kratky*, Röntgenographische Studien an Choleinsäuren. (Mit 1 Figur im Text) 439

H.-J. Schumacher und *K. Wolff*, Die durch belichtetes Chlor sensibilisierte Phosgenbildung aus Chloroform und Sauerstoff. (Mit 1 Figur im Text) 453

A. Eucken und *F. Sauter*, Über die intramolekularen Kräfte in Oktaedermolekeln, speziell im SF_6, auf Grund der Normalschwingungen. (Mit 1 Figur im Text) 463

Autorenregister von Band 26 473

Über die Dissoziationswärme des Stickstoffmoleküls.

Von

G. Herzberg in Darmstadt und H. Sponer in Göttingen.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 17. 2. 34.)

Aus der genauen Festlegung der Triplettniveaus des N_2 durch Auffindung eines Interkombinationssystems durch Vegard und Kaplan und aus den beiden in den N_2-Triplettbanden beobachteten Prädissoziationsstellen wird ein neuer Wert für die Dissoziationswärme des N_2, $D = 7{\cdot}34\ (\pm 0{\cdot}02)$ Volt $= 169{\cdot}3$ kcal abgeleitet, der anscheinend wesentlich genauer und zuverlässiger ist als die bisher ermittelten Werte. Im Anschluss daran wird das Termschema des N_2-Moleküls und das Problem des aktiven Stickstoffes kurz diskutiert.

Über die Dissoziationswärme des N_2-Moleküls herrscht seit langem eine grosse Unsicherheit. Während man ganz am Anfang der Entwicklung der spektroskopischen Bestimmung von Dissoziationswärmen einen Wert von $11{\cdot}5$ Volt $= 265$ kcal für ziemlich sicher hielt[1]), zeigten spätere Betrachtungen, dass die Dissoziationswärme wesentlich niedriger sein muss[2]). Aber ein genauer und zuverlässiger Wert war bisher nicht bekannt.

Einige spektroskopische Untersuchungen der allerletzten Zeit über das N_2-Molekül weisen nun auf einen sehr niedrigen Wert hin. Es handelt sich dabei einmal um Untersuchungen der Prädissoziation des N_2 in zwei Triplettbandensystemen, der ersten und zweiten positiven Gruppe und zweitens um die genaue Bestimmung der Anregungsenergie der Triplettniveaus über dem $^1\Sigma_g^+$-Grundzustand, die bisher nur durch natürlich ziemlich ungenaue Elektronenstossmessungen ermittelt war[3]).

Eine Bestimmung der Anregungsenergie des ersten Tripletterms durch Absorptionsversuche ist bisher nicht erfolgt. Wegen der Interkombination kann das betreffende Absorptionsbanden-

[1]) Vgl. H. Sponer, Erg. exakt. Naturwiss. **6**, 75. 1927. [2]) E. Gaviola, Nature **122**, 313. 1928. G. Herzberg, Nature **122**, 505. 1928. R. T. Birge und R. S. Mulliken, Nature **122**, 505. 1928 und andere. [3]) H. Sponer, Z. Physik **34**, 622. 1925.

system nur bei sehr grosser Schichtdicke beobachtbar sein[1]). Nachdem aber schon VEGARD das genannte Bandensystem in Emission im Nachleuchten des festen Stickstoffes gefunden zu haben schien[2]), hat jetzt KAPLAN[3]) das VEGARDsche Bandensystem auch im Gaszustand gefun-

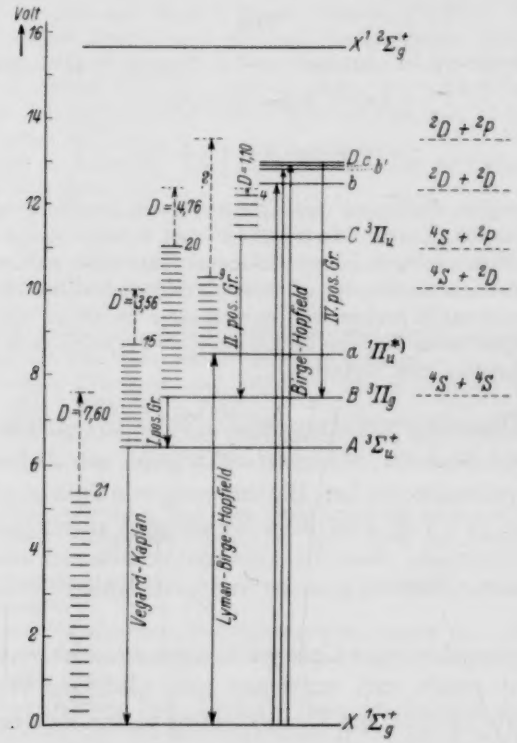


Fig. 1.

den. Die fünf beobachteten Schwingungsquanten des unteren Zustandes und das eine beobachtete des oberen Zustandes dieses neuen

---

[1]) Von einem von uns (H.) sind schon seit längerer Zeit Versuche in Gang gesetzt worden, um mit grosser Schichtdicke den Übergang in Absorption zu erhalten. Jedoch scheiterten die Versuche bisher noch an ungenügender Intensität im Vakuumgebiet. [2]) L. VEGARD, Z. Physik **75**, 30. 1932. [3]) J. KAPLAN, Physic. Rev. **44**, 947. 1933. *) Dass der obere Zustand der LYMAN-BIRGE-HOPFIELD-Banden $^1\Pi_u$ ist, schien nach der vorläufigen Analyse von APPLEYARD (Physic. Rev. **41**, 254. 1932) noch nicht absolut gesichert, ist aber jetzt durch eine neue Analyse von Dr. J. W. T. SPINKS in Darmstadt vollkommen sichergestellt worden.

Bandensystems stimmen innerhalb der Messgenauigkeit mit den bekannten Werten für den $^1\Sigma_g^+$-Grundzustand bzw. für den unteren $^3\Sigma$-Zustand der ersten positiven Gruppe überein, so dass an der Identität dieses Systems mit dem gesuchten Interkombinationssystem wohl kein Zweifel möglich ist[1]). Dadurch ist die Höhe des ersten angeregten $^3\Sigma$-Zustandes zu 6·14 Volt und damit auch die Höhe der anderen Tripletterme festgelegt (vgl. Fig. 1). Sie liegen sämtlich um 2 Volt tiefer als nach den Elektronenstoss-Untersuchungen angenommen wurde.

Im oberen Zustand der zweiten positiven Gruppe von N_2 wurde von dem einen von uns eine Prädissoziation (Abbrechen der Rotationsstruktur) gefunden[2]), die von COSTER, BRONS und VAN DER ZIEL[3]) weiter untersucht wurde und kürzlich nochmals eingehender von G. BÜTTENBENDER und dem einen von uns[4]) untersucht worden ist. Aus der Arbeit von COSTER und Mitarbeitern errechnet sich die Prädissoziationsgrenze zu 12·09 Volt, wenn man den obigen Wert für die Triplett-Anregungsenergie zugrunde legt. Dieses ist als oberer Grenzwert anzusprechen. Von BÜTTENBENDER und dem einen von uns wurde das Abbrechen in den drei aufeinander folgenden letzten Schwingungsniveaus des oberen Elektronenzustandes gefunden. Dadurch ist es möglich, auch eine untere Grenze festzulegen[5]). Als Mittel ergibt sich

[1]) Von KAPLAN wird dies allerdings nicht angenommen. Anmerkung bei der Korrektur: Herr Prof. KAPLAN hat uns freundlicherweise inzwischen Mitteilung gemacht von einer neuen Untersuchung der genannten Banden mit grösserer Dispersion. Danach hält er die Identität des oberen Zustandes seiner Banden mit dem unteren Zustand der ersten positiven Gruppe für unmöglich. Eine Nachrechnung der Schwingungskonstanten aus seinen neuen, uns freundlicherweise mitgeteilten Zahlen hat uns jedoch davon keineswegs überzeugt. Die Übereinstimmung mit seiner neuen Formel ist nur wenig besser als mit unserer Annahme und liegt auch dann noch innerhalb der Messgenauigkeit. Wir glauben daher die obige Annahme sehr wohl aufrecht erhalten zu können, um so mehr als es ausserordentlich unwahrscheinlich ist, dass das N_2-Molekül zwei verschiedene benachbarte Elektronenzustände mit derartig ähnlichen Schwingungskonstanten hat. Die neuen KAPLANschen Messungen haben ausserdem ergeben, dass die Nummerierung der Schwingungsquanten im unteren Zustand um Eins zu ändern ist. Dadurch liegt die 0,0-Bande um 0·27 Volt tiefer als er ursprünglich angab. Wir haben die Zahlenwerte in der Korrektur entsprechend revidiert, nur die Figur ist mit den alten Werten gezeichnet. Alle Tripletterme und die Dissoziationsarbeit des Grundzustandes liegen jetzt um 0·27 Volt tiefer. [2]) G. HERZBERG, Erg. exakt. Naturwiss. **10**, 207. 1931. [3]) D. COSTER, F. BRONS und A. v. D. ZIEL, Z. Physik **84**, 304. 1933. [4]) G. BÜTTENBENDER und G. HERZBERG, noch nicht veröffentlicht. [5]) Vgl. G. HERZBERG, Ann. Physik **15**, 577. 1932.

12·07 Volt. Dies entspricht natürlich einer Dissoziation in mehr oder weniger stark angeregte Atome. Um daraus die Dissoziationsarbeit des N_2-Moleküls in normale Atome zu erhalten, ist es notwendig, die Anregungsenergie der Dissoziationsprodukte zu kennen.

Zur Kenntnis dieser Anregungsenergie gelangt man durch eine genauere Diskussion der Prädissoziation in der ersten positiven Gruppe, die von KAPLAN gefunden und ganz kürzlich von VAN DER ZIEL[1]) eingehender untersucht worden ist. Als Prädissoziationsgrenze errechnet sich aus der kurzen Notiz 9·79 Volt. Die Differenz der beiden Prädissoziationsgrenzen ist also ungefähr gleich der Anregungsenergie des ^2D-Terms des N-Atoms (2·37 Volt), d. h. dass bei der Prädissoziation des oberen Zustandes der zweiten positiven Gruppe wenigstens eines der beiden Atome sich im ^2D-Zustand befinden muss.

Der geringe, ausserhalb der Messgenauigkeit liegende Unterschied der beobachteten Differenz der beiden Prädissoziationsgrenzen einerseits und der aus dem Atomspektrum bekannten Anregungsenergie andererseits (2·28 gegenüber 2·37 Volt) ist darauf zurückzuführen, dass bei der unteren Prädissoziationsgrenze die Atome schon an der Grenze einen kleinen Betrag an kinetischer Energie mitbekommen. Letzteres wiederum ist dadurch verursacht, dass die Potentialkurve des die Prädissoziation hervorrufenden Terms eine Abstossungskurve ist und daher der Schnittpunkt der beiden Potentialkurven, der die Grenze bestimmt, oberhalb der Asymptote liegt. Für die obere Prädissoziationsgrenze ist dies nach der oben erwähnten Untersuchung derselben nicht der Fall. Es besteht hier nur die entfernte Möglichkeit, dass schon die Potentialkurve des rotationslosen Zustandes ein Maximum bei grossem Kernabstand hat[2]). Doch erscheint das gerade deshalb besonders unwahrscheinlich, weil die Differenz der beiden Prädissoziationsgrenzen etwas kleiner als die Anregungsenergie des ^2D-Zustandes ist[3]).

---

[1]) A. VAN DER ZIEL, Nature **133**, 416. 1934. Wir sind Herrn Prof. COSTER für eine Einsicht in das Manuskript vor der Veröffentlichung zu grossem Danke verpflichtet. [2]) Es ist bisher unseres Wissens erst ein einziger Fall für ein solches Maximum bekannt (siehe E. HULTHEN und R. RYDBERG, Nature **131**, 470. 1933). [3]) Anmerkung bei der Korrektur: In einem soeben erschienenen Sitzungsbericht (Bl. Am. Phys. Soc. **9**, 12. 1934) berichten WATSON und KOONTZ über eine Prädissoziationserscheinung beim neunten Schwingungsquant des oberen Zustandes der LYMAN-BIRGE-HOPFIELD-Banden. Sie schliessen daraus auf $D(N_2) = 7{\cdot}9$ Volt. Auch hier muss ähnlich wie oben beim $^3\Pi_g$-Zustand der Schnittpunkt der beteiligten

Nun hat VAN DER ZIEL gezeigt, dass die Prädissoziation an der unteren der beiden Grenzen nicht in zwei normale Atome erfolgen kann, sondern dass eines angeregt sein muss[1]). Es kommt nur die Anregung zum ^2D- oder ^2P-Zustand in Betracht. Bei der oberen der beiden Prädissoziationsstellen (zweite positive Gruppe) müssen sich daher zwei angeregte Atome, entweder beide im ^2D-Zustand oder eines im ^2D- und das andere im ^2P-Zustand ergeben. Das ergibt eine Dissoziationswärme des normalen Moleküls[2]) in normale Atome von $12{\cdot}07 - 2 \cdot 2{\cdot}37 = 7{\cdot}34$ Volt oder $12{\cdot}07 - (2{\cdot}37 + 3{\cdot}55) = 6{\cdot}15$ Volt.

Der letztere Wert ist wegen des Verlaufs der Grundschwingungsquanten viel zu klein und es bleibt daher als wahrscheinlichster Wert

$$D_{N_2} = 7{\cdot}34 \text{ Volt} = 169{\cdot}3 \text{ kcal}.$$

Der Wert liegt tiefer als derjenige von 7·9 Volt, den LOZIER[3]) aus einem Kreisprozess mit Hilfe der neu bestimmten Ionisierungsarbeit des N_2 abgeleitet hat, sowie BIRGE[4]) auf Grund anderer Überlegungen annimmt[5]).

Diejenigen Voraussetzungen für den neuen Wert, die zwar äusserst wahrscheinlich, aber doch nicht absolut sicher sind, seien nochmals zusammengestellt: es sind 1. die Richtigkeit der Identifizierung des neuen KAPLANschen Bandensystems mit dem Interkombinationssystem $^3\Sigma - {}^1\Sigma$. 2. Das Nichtvorhandensein eines Maximums der Potentialkurve des oberen $^3\Pi_u$-Zustandes der zweiten positiven Gruppe von N_2, bzw. des die Prädissoziation hervorrufenden Zustandes. Sollte diese Voraussetzung nicht erfüllt sein, so wäre der angegebene Wert nur eine obere Grenze für den wahren Wert. 3. Die Unmöglichkeit eines so tiefen Wertes wie 6·15 Volt für D_{N_2}.

Potentialkurven oberhalb der Asymptote liegen. Wegen der KRONIGschen Auswahlregeln kann es nicht sein, dass die Prädissoziation in beiden Fällen vom gleichen Term hervorgerufen wird.

[1]) Die Anregung beider Atome kommt nicht in Frage, da das dem obigen Ergebnis für die obere Prädissoziationsstelle widersprechen würde. [2]) Wir gehen dabei aus den oben erwähnten Gründen von der Prädissoziationsstelle im oberen Zustand der zweiten positiven Gruppe aus. [3]) W. W. LOZIER, Physic. Rev. **44**, 575. 1933. [4]) Freundliche private Mitteilung. [5]) Es ist nicht uninteressant, dass sich jetzt rein extrapolatorisch aus dem unteren Term der ersten positiven Gruppe, dessen Konvergenzgrenze sicher zu $^4S + {}^2D$ führt, fast der gleiche Wert für die Dissoziationsarbeit ergibt. Die Elektronenenergie des Terms ist 6·14 Volt, seine Konvergenzgrenze laut Extrapolation 3·7 Volt, die Anregung des ^2D-Terms 2·4 Volt, folglich $6{\cdot}1 + 3{\cdot}7 - 2{\cdot}4 = 7{\cdot}3$ Volt. Dieser Wert ist als obere Grenze zu betrachten.

In dem Termschema Fig. 1[1]) sind auch noch die Dissoziationswärmen und wahrscheinlichen Dissoziationsprodukte der übrigen N_2-Terme, sowie ihre Termbezeichnungen eingetragen. In Übereinstimmung mit der Theorie[2]) ist für den ersten Tripletterm über dem Grundzustand ein $^3\Sigma_u^+$ angenommen worden. Dann kann natürlich die Metastabilität dieses Terms gegenüber dem Grundzustand keine zu starke sein. Aus der Unterbrechungszahl des rotierenden Sektors, den VEGARD benutzte, scheint eine mittlere Lebensdauer von 10^{-3} sec für den Term im festen Zustand nicht unmöglich. Nehmen wir sie im Gaszustand selbst zehnmal grösser an, so würde noch 10^{-2} sec mit einem $^3\Sigma_u^+$ durchaus verträglich sein. Die Art der übrigen Terme ergibt sich dann zwangsläufig.

Mit dem obigen Wert der Dissoziationsarbeit ergibt sich die Ionisierungsarbeit des Moleküls durch den Kreisprozess $J_m + D_i = D + J_a$. Mit $J_a = 14{\cdot}49$ Volt und $D_i = 6{\cdot}8 \pm 0{\cdot}3$ Volt[3]) wird $J_m = 15{\cdot}0$ Volt, während aus neuen massenspektroskopischen Untersuchungen $15{\cdot}65 \pm 0{\cdot}02$ Volt gefolgert wurde[4]). Hier ist D_i verhältnismässig unsicher. Nimmt man lieber die experimentell bestimmte Ionisierungsspannung als zuverlässig an, so wird die Dissoziationswärme des N_2^+

$$D_i = 6{\cdot}17 \text{ Volt}.$$

Dieses ist nunmehr als bester Wert für diese Grösse anzusprechen.

Eine Erklärung verlangt noch das früher von dem einen von uns[5]) beobachtete Auftreten der $O-O$-Bande der zweiten positiven Gruppe bei 13 Volt, aus dem die Anregungsspannung dieser Banden und damit auch die der übrigen Tripletterme des N_2-Moleküls bestimmt wurde, während sich jetzt als Anregungsenergie der genannten $O-O$-Bande $10{\cdot}97$ Volt ergibt. Die einzige Erklärung dafür, dass diese Bande erst 2 Volt oberhalb der Anregungsspannung beobachtet wurde, scheint zu sein, dass die Anregungswahrscheinlichkeit trotz der für Elektronenstoss günstigen Interkombination absolut genommen

---

[1]) Dieses Termschema stimmt im wesentlichen überein mit dem von KAPLAN (Physic. Rev. **42**, 97. 1932) und COSTER, BRONS und VAN DER ZIEL (loc. cit.) angegebenen. Insbesondere ist durch die neue Untersuchung von VAN DER ZIEL gezeigt, dass der $A\,^3\Sigma$-Zustand mit grösster Wahrscheinlichkeit bei der Dissoziation $^4S + {}^2D$ ergibt. Das obige Schema unterscheidet sich von den genannten dadurch, dass für den $A\,^3\Sigma$-Zustand $^3\Sigma_u^+$ und ausserdem, dass für den $C\,^3\Pi_u$-Zustand eine Dissoziation in $^2D + {}^2D$ angenommen wird. [2]) A. RECKNAGEL, Z. Physik **87**, 375. 1934. [3]) G. HERZBERG, Ann. Physik **86**, 489. 1928. [4]) J. T. TATE, P. T. SMITH und A. L. VAUGHAN, Physic. Rev. **43**, 1054. 1933. [5]) H. SPONER, loc. cit.

doch so klein ist, dass die Banden in der benutzten Anordnung unterhalb 13 Volt der Beobachtung entgangen sind. Die Anregung ist anscheinend (mindestens teilweise) über höher gelegene Terme erfolgt, von denen das Ausgangsniveau der zweiten positiven Gruppe durch Stösse erreicht werden konnte.

Es bleibt noch übrig, die Verhältnisse beim aktiven Stickstoff von dem neuen Standpunkt aus zu betrachten. Nach CARIO und KAPLAN[1]) stossen in der Entladung erzeugte metastabile Moleküle (im $^3\Sigma$-Zustand) mit metastabilen Atomen zusammen, die ihnen ihre Energie übermitteln. Nur enthalten die metastabilen Moleküle jetzt im O-Niveau 6·14 Volt Energie gegenüber früher 8·1 Volt und nach dem Zusammenstoss mit ^2P-Atomen von 3·56 Volt bzw. ^2D-Atomen von 2·37 Volt Energie können sie 9·70 bzw. 8·51 Volt erwerben, gegenüber früher 11·66 bzw. 10·47 Volt. Durch diese Änderung der Energiewerte ist es jetzt möglich, die verschiedenen Vorgänge, die das sichtbare und ultrarote Nachleuchten hervorrufen, im einzelnen genauer zu verfolgen und insbesondere die zur Nachlieferung der metastabilen Atome und Moleküle führenden Prozesse anzugeben. Das wird im einzelnen in einer Arbeit von G. CARIO ausgeführt werden.

---

[1]) G. CARIO und J. KAPLAN, Z. Physik **58**, 769. 1930.

Darmstadt, Physikalisches Institut der Techn. Hochschule.
Februar 1934.

Göttingen, II. Physikalisches Institut der Universität.

Die Anregung von Gasreaktionen durch Ionen.

Von

Paul Günther und Günther Cohn.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 12. 2. 34.)

Beim Vermischen eines mit Chlorionen beladenen Chlorstroms mit Wasserstoff tritt eine chemische Reaktion ein, und zwar ist die Anzahl der elementaren Anregungsakte für positive und negative Ionen genau gleich. Die Rekombination entgegengesetzt geladener Ionen hat auf die chemische Wirkung gar keinen oder nur einen geringen zusätzlichen Einfluss.

Verschiedene Ursachen (z. B. α-, β-, γ- und Röntgenstrahlen) rufen in chemischen reaktionsfähigen Systemen zugleich mit der Bildung von Gasionen auch einen chemischen Umsatz hervor. Von mehreren Autoren und mit besonderer Folgerichtigkeit von S. C. LIND[1]) ist die Auffassung vertreten worden, dass das Vorhandensein von Ionen auf Grund eines primären Bildungsaktes unmittelbar den chemischen Umsatz zur Folge habe. Diese Vorstellung wird zunächst durch die allgemeine Beobachtung gestützt, dass das Verhältnis der Zahl der elementaren Umsätze zur Anzahl der vorhandenen Ionen für dasselbe chemische System immer gleich herauskommt, unabhängig davon, wie die Ionen erzeugt worden sind und wie hoch der Gasdruck ist, und dass es für verschiedene Systeme auch meist in der gleichen Grössenordnung liegt (1 bis 7). Von S. C. LIND, der das meiste experimentelle Material über den Ablauf solcher Reaktionen gesammelt hat, ist auch eine Theorie der chemischen Ionenwirkung entwickelt worden, deren wesentlichstes Merkmal die Annahme ist, dass die einzelnen Ionen mit einer mehr oder weniger grossen Anzahl neutraler Moleküle zu „Clusters" („Klumpen") zusammentreten, in denen die chemischen Reaktionen sich abspielen. Die Grösse dieser „Clusters" wird mit der Zahl der elementaren Umsetzungen je Ion in Verbindung gebracht. Zu der Frage, ob der chemische Umsatz in den Klumpen lediglich unter der Einwirkung des elektrischen Feldes des Ions erfolgt, oder ob erst die Energieentwicklung bei einer Neutralisation des Ions die chemische Reaktion auslöst, hat LIND verschieden Stellung genommen.

---

[1]) S. C. LIND, The chemical effects of alpha particles and electrons. 2. Aufl. New York 1928. (Dort auch ausführliche Literatur.)

Die letzte Fassung seiner Theorie misst der Rekombination entscheidende Bedeutung bei, während von M. W. Mund[1]) neuerdings wieder versucht worden ist, den Eintritt der Reaktion allein aus den Coulombschen Kräften des Ions zu erklären.

Auf Vorschlag von Herrn Prof. Bodenstein haben wir eine neue experimentelle Prüfung der Lindschen Theorie vorgenommen, wobei zunächst offengelassen wurde, inwieweit sich die Vorstellungen von Lind im einzelnen mit den bekannten Tatsachen der chemischen Kinetik in Zusammenhang bringen lassen. Abweichend von früheren Versuchen wurden Ionen nur eines Vorzeichens verwandt, und diese wurden nicht in dem reaktionsfähigen Gas selbst erzeugt, sondern aus einer Spitzenentladung mit einem Chlorstrom fortgeführt, dem dann später Wasserstoff beigemischt wurde. Nur bei einer solchen Anordnung war die Möglichkeit ausgeschlossen, dass Ionisation und chemischer Umsatz die Wirkung einer gemeinsamen Ursache sind und gar nicht direkt miteinander in ursächlicher Verknüpfung stehen. Ionen beider Vorzeichen zugleich wurden nur in besonderen Versuchen zur Wirkung gebracht, wenn gerade ein Effekt der Rekombination gesucht wurde. Das Beispiel des Chlorknallgases hatte grundsätzlich den Vorteil, dass ein etwaiger Einfluss des Energieinhalts der Ionen auf ihre chemische Wirksamkeit sich deutlich bemerkbar machen musste, weil bei dem stark elektronegativen Charakter des Chlors der Energieinhalt des positiven und des negativen Ions sehr verschieden ist. Ausserdem ist gerade bei dieser Reaktion mit grösster Sicherheit bekannt, welches der sie einleitende Elementarprozess ist, nämlich die Bildung von Chloratomen aus dem Molekül[2]). Der praktische Vorteil des Beispiels bestand darin, dass wegen der grossen Kettenlänge der Chlorknallgasreaktion einer verhältnismässig geringen Anzahl von Anregungsakten ein grosser chemischer Umsatz entsprechen musste, wobei die Kettenlänge durch Anregung der Reaktion mit sichtbarem Licht unmittelbar bestimmt werden konnte.

An der Stelle, an der das ionenhaltige, künstlich fortbewegte Gas mit Wasserstoff vermischt wurde, befand sich eine geerdete Auffang-

[1]) M. W. Mund, Ann. Soc. Sci. Bruxelles B **51**, 128. 1931. [2]) Dass dieser für die Lichtreaktion experimentell gesicherte Atomkettenmechanismus auch für die α-Strahlenreaktion gilt, zeigten Bodenstein und Taylor (Z. Elektrochem. **22**, 53. 1916). Diese Autoren fanden, dass der Verlauf beider Reaktionen dem gleichen Gesetz gehorcht. Ihr Resultat wurde später von Lind und Livingston (J. Am. chem. Soc. **52**, 593. 1930) durch besonders präzise Messungen bestätigt.

elektrode, die es gestattete, jeweils die Zahl der dorthin gelangten Ionen festzustellen. Eine Angabe über die Art der dort neutralisierten Ionen im einzelnen liess sich nicht machen. Durch die Verwendung von zwei getrennten Spitzen in getrennten Chlorströmen und nachträgliche Zusammenführung der ionenhaltigen Gasmassen unter Beimischung von Wasserstoff konnte ein etwaiger Einfluss der Rekombination ermittelt werden. Der chemische Umsatz wurde titrimetrisch bestimmt.

Versuchsanordnung.

Die experimentelle Anordnung im einzelnen geht aus der schematischen Zeichnung (Fig. 1) hervor. Durch das von unten eintretende Glasrohr wurde der Chlorstrom geführt. Unmittelbar an der Mündung des Rohres endete auch eine elektrische

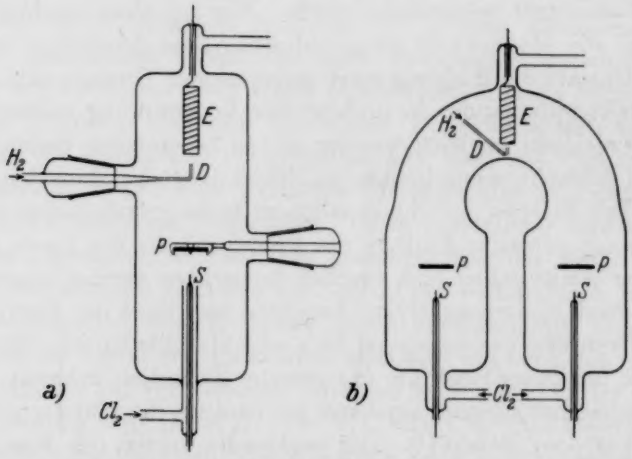


Fig. 1a und b. Reaktionsgefässe für Versuche mit Ionen eines Vorzeichens (*a*) und mit rekombinierenden Ionen (*b*).

Zuleitung in der Spitze *S*, die nach Vorschrift von Gorton und Warburg[1]) durch Zerreissen eines glühenden 0·25 mm starken Platindrahtes hergestellt war. Die vom Chlor umspülte Spitze ragte 7 cm in das Gefäss hinein und hatte von der Wand einen Abstand von 4 cm. Allzu dünne Spitzen ergaben schlecht reproduzierbare Entladungen[2]), weil sie durch den chemischen Angriff des Chlors schon in kurzer Zeit merkbar verändert wurden. 10 cm über der Spitze hing als Auffangelektrode ein Zylinder *E* aus Silberblech, der über ein Spiegelgalvanometer geerdet war. Die Wasserstoffzufuhr erfolgte etwa $^1/_2$ cm unterhalb der Auffangelektrode durch ein 2 mm weites nach oben gebogenes Rohr *D*. Der Wasserstoff wurde schwach nach oben geblasen,

[1]) F. R. Gorton und E. Warburg, Ann. Physik (4) **18**, 128. 1905. [2]) Vgl. J. Zeleny, Physic. Rev. (2) **24**, 259. 1925.

um eine Diffusion nach unten zu verhindern. Da die Spitze während der Entladung nicht unbeträchtlich leuchtete, erwies es sich als notwendig, zur Beschattung des Reaktionsraumes etwa 2 cm über der Spitze durch eine seitliche Zuführung eine Platte P aus schwarzem Glas anzubringen. Das Glas war für diejenigen Wellenlängen ganz undurchlässig, die die Chlorknallgasreaktion anzuregen vermögen. Wenn an der Auffangelektrode kein Leuchten auftritt, finden alle Vorgänge der Glimmentladung, nämlich Ionisation, Aufspaltung, Anregung und Rekombination nur innerhalb des sehr kleinen Bereiches des Lichtbüschels an der Spitze statt. Nur die mit der Spitze gleichnamigen Ionen gelangen über den Ionisierungsbereich hinaus, so dass dort das Gas nur Ionen eines Zeichens enthält[1]). Die Dimensionierung des Gefässes war insofern von Bedeutung, als die Aufladungen an der Wand den Potentialverlauf und somit die Stromstärke bei vorgegebener Spitzenspannung bedingten. Um möglichst definierte Verhältnisse zu schaffen, wurde die Aussenwand des Gefässes durch eine Stanniolbelegung geerdet. Es stellte sich heraus, dass etwa 10^{12} Ionen pro Sekunde an die Auffangelektrode gelangen mussten (Stromstärke von 10^{-6} bis 10^{-7} Amp.), um in 30 Minuten einen analytisch gut messbaren Effekt zu erhalten. Wenn bei einer falschen Dimensionierung der Anordnung die zur Erzielung dieser Stromstärke erforderliche Spannung zu hoch wurde, fing auch die Auffangelektrode zu leuchten an. Damit wurde dann der Zustand im Reaktionsraum undefiniert. Unter diesen Umständen wurden gelegentlich auch Explosionen beobachtet. Bei den Versuchen, bei denen ein Effekt der Rekombination gesucht wurde, waren in der aus Fig. 1 b ersichtlichen Weise zwei derartige Spitzenanordnungen und eine Auffangelektrode vereinigt. Zwischen die beiden Schenkel wurde als Lichtschutz eine schwarze Pappe gestellt.

Zur Hochspannungserzeugung diente eine Siemens-Stabilivoltanlage, deren einer Pol jeweils geerdet war.

Chlor und Wasserstoff (aus Bomben, in der üblichen Weise getrocknet und von Sauerstoff befreit) strömten mit einer Geschwindigkeit von etwa 11 l bzw. 3 l je Stunde. Im Gefäss mit zwei Spitzen betrug die Geschwindigkeit an jeder Spitze für Chlor ebensoviel. Nachdem die Gase sich in der Reaktionszone vermischt hatten, strömten sie durch einen mit Schwefelsäure geschmierten Dreiwegehahn entweder durch das mit Wasser gefüllte Analysiergefäss oder direkt ins Freie. Als Abschluss der eigentlichen Apparatur diente in jedem Falle eine mit Wasser gefüllte Waschflasche, um Rückdiffusion von Verunreinigungen zu vermeiden. Bis zu den Strömungsmessern in beiden Gaszuleitungen war die Apparatur völlig lichtdicht. Der Druck im Reaktionsgefäss betrug ungefähr 1 cm *Hg* über dem Atmosphärendruck. Aus dem Wasser des Analysiergefässes wurde die Hauptmenge des gelösten Chlors mit Stickstoff abgeblasen. Nachdem der Rest mit Kaliumjodid und Thiosulfat beseitigt worden war, wurde der gebildete Chlorwasserstoff mit Jodid-Jodat und $^1/_{100}$ norm. Thiosulfat oder auch manchmal mit $^1/_{100}$ norm. Natronlauge und Methylorange titriert.

Bei der chemischen Analyse war eine Ungenauigkeit dadurch gegeben, dass in dem Wasser des Analysiergefässes immer auch dann Chlorwasserstoff gefunden wurde, wenn aus der direkten Vereinigung der Gase gar keiner entstanden sein konnte. Diese Chlorwasserstoffmenge (Blindsalzsäure) nahm proportional mit der Versuchsdauer zu. Sie ist offenbar dadurch entstanden, dass von dem Chlorstrom

[1]) Vgl. Warburg in Geigers Handbuch der Physik XIV, S. 150.

etwas von der unterchlorigen Säure, die durch die Reaktion zwischen Chlor und Wasser entsteht, in Form von Chlormonoxyd fortgeführt wurde[1]). Dieser Verlust an unterchloriger Säure führt zu einem Überschuss an Chlorwasserstoff. Ein Mittelwert dieses oft bestimmten Überschusses wurde bei den Versuchen von den titrierten Chlorwasserstoffmengen abgezogen. Der Einfluss, den die Salzsäuremengen bei den eigentlichen Versuchen rückwirkend über das Gleichgewicht auf die Konzentration der unterchlorigen Säure haben könnten, ist zu vernachlässigen.

Die Kettenlänge im verwendeten Chlorknallgas wurde nur einmal bestimmt (vgl. S. 18); sie konnte von Versuch zu Versuch nicht grössenordnungsmässig verschieden sein, da die Gase ohne extreme Reinigung immer gleich vorbehandelt waren. Obendrein wurde die Lichtempfindlichkeit zwischen den elektrischen Versuchen wiederholt kontrolliert, indem das Gasgemisch in reproduzierter Weise mit einer Lampe belichtet wurde (vgl. Tabelle 2 und 3).

Versuche.

Bei den Versuchen bildeten sich in jedem Falle nennenswerte Chlorwasserstoffmengen. Um die Vermutung zu sichern, dass es sich hierbei um einen chemischen Effekt der Ionen handelte, wurde die Anordnung in folgender Weise auf zwei naheliegende Fehler geprüft.

1. Wenn auch die Anordnung der geschwärzten Glasplatte eine Bestrahlung der Reaktionszone mit direktem Licht von der Spitze her ausschloss, so konnte durch Reflexionen an der Glaswand und schliesslich durch Streuung doch eine sehr geringe Lichtmenge in die Mischungszone der Gase gelangen. Beim Fortnehmen der schwarzen Glasscheibe trat aber nur die doppelte bis dreifache Chlorwasserstoffmenge auf. Da es ganz ausgeschlossen ist, dass beim Zutritt des direkten Lichtes sich die Helligkeit nur verdoppelt oder verdreifacht hat, so folgt daraus, dass der bei der Abschirmung gefunden Effekt durch Mängel der Abschirmung nicht zu erklären ist. Die Lichtmenge, die noch in die Reaktionszone gelangen konnte, hätte nur die Bildung einer unterhalb der Genauigkeitsgrenzen der Bestimmung liegenden Chlorwasserstoffmenge verursachen können.

2. Nur durch eine besondere Versuchsanordnung war der mögliche Einwand zu widerlegen, dass neutrale Atome, wie sie in der Glimmzone zweifellos vorhanden sind, durch den Chlorstrom in die Reaktionszone hinaufgelangt sein könnten, oder dass Wasserstoff —

[1]) Vgl. A. Jakowkin, Z. physikal. Ch. **29**, 613. 1899. Allerdings beobachtete Jakowkin diesen Effekt erst von 50° an.

entgegen der Absicht bei der Anordnung des Zuführungsrohres — zur Spitze herunterdiffundiert war. Beide Bedenken konnten durch einen Versuch ausgeschlossen werden, bei dem an der Stelle, wo sich sonst das Glimmlicht befand, durch Einstrahlung von ultraviolettem Licht eine sehr hohe Atomkonzentration hergestellt wurde. In einem Gefäss, das dem früheren sonst völlig glich, waren in Höhe der Spitze diametral einander gegenüber zwei Tuben eingeführt, die mit ebenen Fenstern verschlossen waren. Der eine Tubus war aus Glas und der andere aus Quarz; die Tuben waren so lang, dass die Fenster nur je $^1/_2$ cm von der Achse des Glasgefässes entfernt standen. Wenn nun das durch Linsen konzentrierte Licht einer 60 Watt Glühlampe oder einer Quecksilberlampe durch das Quarzfenster eingelassen wurde, musste es in der Chlorschicht von 1 cm Dicke, die es bis zum Austreten durch das gegenüberliegende Tubusfenster zu durchlaufen hatte, sehr viele Chloratome erzeugen. Wenn diese Atome bis in die Zone des Wasserstoffs hinaufgelangten, oder wenn Wasserstoff bis in die belichtete Zone heruntergelangte, musste eine Chlorwasserstoffbildung beobachtet werden. Tatsächlich zeigen die in Tabelle 1 zusammengestellten Versuche keine Vermehrung der Chlorwasserstoffbildung über die als Blindsalzsäure bestimmte Menge hinaus. Die eingeklammerten Werte sind offenbar zufällige Streuungen. Die Gaskonvektion in dem Gefäss wurde auch in der Weise verändert, dass das Chlor anstatt aus der Rohröffnung von 1 mm Weite unten an der Durchtrittsstelle des Zuführungsrohres durch die Gefässwand eingelassen wurde. Diese Veränderung der Durchströmungsgeschwindigkeit durch die Lichtzone blieb einflusslos. Der Befund, dass keine

Tabelle 1.

Lichtquelle	Einführung des Chlors	Zeit in Min.	cm^3 0·01 norm. *HCl*
60 Wattlampe	von unten	30	5·33
„	„ „	30	5·30
„	„ „	30	4·70
„	an der Spitze vorbei	30	4·46
„	„ „ „ „	30	3·75
Quarzlampe	von unten	30	5·53
„	„ „	30	4·82
„	„ „	30	(1·89)
„	„ „	30	(10·62)
„	an der Spitze vorbei	30	(10·55)
„	„ „ „ „	30	5·00
„	„ „ „ „	30	5·20
„	„ „ „ „	30	3·80
Blindversuch		30	6·25

Chloratome hinaufgelangten, steht mit Beobachtungen von JOST und SCHWEITZER[1]) und von SCHWAB und FRIESS[2]) über die Lebensdauer von Chloratomen im Einklang. Die beiden letzten Autoren fanden, dass Chloratome in einem 13 mm breiten Quarzrohr bei 0·1 mm Druck eine mittlere Lebensdauer von 10^{-3} Sekunden haben.

Die Versuchsergebnisse, die mit negativ geladener Spitze erhalten wurden, sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Angaben in der 5. Spalte bezeichnen die mittlere Stärke des von der Gegenelektrode aufgefangenen Ionenstroms während jedes einzelnen Versuches. In der letzten Spalte (M/N) ist die Zahl der Moleküle Chlorwasserstoff angegeben, die dem Auftreten eines Ions entspricht. Die Zahlen können deswegen zu gross sein, weil ein gewisser Bruchteil der in der Reaktionszone wirklich vorhandenen Ionen an der Glaswand zur Entladung gekommen sein und sich dadurch der Messung entzogen haben könnte.

Tabelle 2.

Nr.	Versuch mit	Zeit in Min.	cm³ $^1/_{100}$ norm. *HCl*	Mittel der Stromstärke Amp. · 10^7	Zahl der Ionen · 10^{15}	Zahl der Moleküle *HCl* · 10^{19}	M/N · 10^4
1	Ionen	30	15·2	1·10	1·24	9·21	7·41
2	„	30	17·7	1·75	1·98	10·74	5·30
3	„	30	9·0	1·05	1·19	5·45	4·59
4	„	30	13·7	1·10	1·24	8·30	6·68
5	„	30	14·0	1·10	1·24	8·48	6·82
6	„	30	16·3	1·55	1·75	9·88	5·64
7	„	30	14·2	1·10	1·24	8·61	6·92
8	„	30	23·9	1·50	1·70	14·49	8·54
9	„	30	29·8	2·30	2·60	18·06	6·94
10	„	30	29·7	2·15	2·43	18·00	7·41
11	„	30	22·6	(1·05)	(1·19)	(13·70)	(11·53)
12	„	30	19·8	1·60	1·81	12·00	6·63
13	„	32	31·7	1·80	2·17	19·21	8·85
14	Licht	30	398	—	—	—	—
15	„	30	591	—	—	—	—
16	„	30	680	—	—	—	—

(Die angegebenen Titrationszahlen sind gegenüber den gemessenen um den Betrag der Blindsalzsäure [4·6 cm³] verkleinert.)

Bei den Versuchen 14 bis 16 ist die Chlorwasserstoffbildung ohne Ionenstrom durch die Einstrahlung einer Lichtmenge von stets gleichem Betrage in die Reaktionszone herbeigeführt worden, um die

[1]) W. JOST und H. SCHWEITZER, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 373. 1931.
[2]) G. M. SCHWAB und FRIESS, Naturw. **21**, 222. 1933.

Empfindlichkeit des Gases zu prüfen. Sie beweisen, dass die Kettenlänge des Chlorknallgases um weniger als den Faktor 2 geschwankt hat.

In einer besonderen Versuchsreihe ist festgestellt worden, ob die Potentialdifferenz zwischen der Spitze und der geerdeten Auffangelektrode die chemische Ausbeute pro Ion beeinflusst. Man konnte die gleiche Stärke des Ionenstroms bei wesentlich niedrigerer Spitzenspannung dann erhalten, wenn man durch eine etwas verbesserte Leitfähigkeit der Wände eine geringere Aufladung der Wände herbeiführte. Dies liess sich durch Beschmierung der Innenwand mit konzentrierter Schwefelsäure erreichen. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Mit den Zahlen in Tabelle 2 sind die Resultate deswegen nicht direkt vergleichbar, weil die das Glimmlicht abschirmende Glasplatte im Versuchsgefäss nicht vorhanden war. In Tabelle 3 ist in der 6. Spalte die durch eine Funkenstrecke gemessene Spannung der Spitze gegen Erde verzeichnet. Die Werte M/N stimmen innerhalb der Versuchsbedingungen trotz der starken Veränderung der Spannung untereinander hinlänglich überein, so dass für den chemischen Effekt offenbar nur die Stärke des Ionenstroms und nicht

Tabelle 3.

Nr.	Versuch mit	Zeit in Min.	cm^3 $^1/_{100}$ norm. HCl	Mittel der Stromstärke Amp. $\cdot 10^7$	Spitzenspannung in kV	Zahl der Ionen $\cdot 10^{15}$	Zahl der Moleküle $HCl \cdot 10^{20}$	M/N $\cdot 10^4$
			Gefäss trocken.					
1	Ionen	30	48·5	2·80	25·7	3·17	2·94	9·28
2	„	30	70·8	3·35	28·2	3·79	4·29	11·3
3	„	30	62·5	2·05	21·2	2·32	3·79	16·3
4	„	31	49·8	1·85	20·4	2·15	3·02	14·1
5	„	30	59·8	2·15	21·4	2·43	3·62	14·9
6	„	30	34·2	1·45	18·3	1·64	2·07	12·6
7	„	32	37·7	(0·90)	14·7	(1·09)	(2·27)	(21·1)
8	„	30	35·8	1·10	16·3	1·24	2·24	18·0
9	„	30	62·5	(1·45)	17·5	(1·64)	(3·79)	(22·6)
			Gefäss mit konzentrierter Schwefelsäure geschmiert.					
10	Licht	30	279	—	—	—	—	—
11	„	30	358	—	—	—	—	—
12	Ionen	30	48·5	2·75	6·6	3·11	2·91	9·36
13	„	30	59·4	2·70	6·6	3·05	3·57	11·7
14	„	30	27·8	0·93	6·5	1·05	1·65	15·7
15	„	30	30·5	1·13	6·5	1·28	1·76	13·7

(Die angegebenen Zahlen sind gegenüber den gemessenen um den Betrag der Blindsalzsäure [5·5 cm^3, bei Nr. 8 und 9 12 cm^3] verkleinert.)

das Spannungsgefälle zwischen der Spitze und der Auffangelektrode massgebend ist. Allerdings folgt aus der Kenntnis dieser Potentialdifferenz noch nichts über den Potentialabfall innerhalb des Versuchsgefässes im einzelnen, so dass man nichts darüber aussagen kann, welche veränderten Beschleunigungen die Ionen innerhalb ihrer freien Weglängen an den verschiedenen Stellen im Gasraum wirklich erfahren.

In einem anderen Versuch wurde statt des Anfeuchtens mit Schwefelsäure die Innenwand mit Silberblech belegt. Solange das Silberblech ungeerdet war, bildeten sich normale Stromverhältnisse aus. Aber beim Erden der Belegung zum Zwecke der Beseitigung aller Wandladungen trat eine Explosion ein. Offenbar wurde durch die Verkürzung des Stromweges von der Spitze zu der geerdeten Belegung die Anzahl der gebildeten Ionen so sehr vergrössert, dass die Reaktion bis zur Explosion angeregt wurde, wenn durch den starken elektrischen Wind Wasserstoff nach unten gewirbelt wurde.

Bei den bisherigen Versuchen war die Spitze stets negativ geladen. Die Versuche über den Einfluss des Vorzeichens der Ionenladung wurden mit dem S. 10, Fig. 1b, abgebildeten Doppelgefäss angestellt. Bei den in Tabelle 4 verzeichneten Versuchen waren jedesmal beide Spitzen durch Verbindung mit dem Hochspannungspol des geerdeten Transformators gleich aufgeladen. Aus den Zahlen der letzten Spalte ergibt sich eindeutig, dass zwischen der chemischen Wirksamkeit positiver und negativer Ionen gar kein Unterschied besteht.

Tabelle 4.

Nr.	Versuch mit	Zeit in Min.	cm^3 $^1/_{100}$ norm. *HCl*	Mittel der Stromstärke Amp. $\cdot 10^7$	Zahl der Ionen $\cdot 10^{15}$	Zahl der Moleküle *HCl* $\cdot 10^{19}$	M/N $\cdot 10^4$
1	negativen Ionen	30	8·4	0·82	0·93	5·09	5·49
2	„ „	27	8·1	1·10	1·12	4·91	4·39
3	„ „	27	10·8	1·28	1·30	6·55	5·03
4	„ „	30	18·6	1·80	2·04	11·27	5·54
5	positiven Ionen	30	5·3	0·67	0·76	3·09	4·08
6	„ „	30	12·0	1·08	1·22	7·27	5·96
7	„ „	30	12·6	1·30	1·47	7·64	5·20
8	„ „	30	14·9	1·20	1·36	9·03	6·66
9	„ „	30	14·3	1·20	1·36	8·85	6·52
10	„ „	30	26·5	1·68	1·90	16·06	8·45

(Die angegebenen Titrationszahlen sind gegenüber den gemessenen um den Betrag der Blindsalzsäure [5·5 cm^3] verkleinert.)

Es wurde nun in diesem Gefäss untersucht, ob der Verlauf der Reaktion durch die Rekombination positiver und negativer Chlorionen beeinflusst wird. Dabei erwies es sich nicht als zweckmässig, die eine

Spitze positiv und die andere negativ aufzuladen, weil sich hierbei undefinierte elektrische Bedingungen einstellten und eine Messung der Zahl der rekombinierenden Ionen auf keine Weise möglich war. Es geht nämlich nicht an, die Stärke des zugeführten Hochspannungsstroms außerhalb des Gefässes zu messen, weil sie infolge der unvermeidlichen Glimmverluste dort viel zu gross erscheint und stark schwankt. Immerhin zeigen in dieser Weise angestellte Versuche auch bei ungefährer Abschätzung der Ionenzahl keine besondere Vermehrung der Chlorwasserstoffausbeute durch die Rekombination.

Man kann aber durch eine einfache Verlagerung der Spannung zu einer richtigen Abschätzung der Ionenzahl gelangen. Wenn man nämlich den einen Pol des Transformators und eine Spitze erdet, beobachtet man, dass ein wesentlich stärkerer Strom durch den Gasraum hindurchgeht, als wenn man beide Spitzen gleichpolig auf Hochspannung legt und den Strom nur durch die Auffangelektrode zur Erde abführt. Daraus folgt, dass aus der geerdeten Spitze, wenn die andere auf Hochspannung liegt, infolge von Influenz eine Spitzenentladung mit Ionen des entgegengesetzten Vorzeichens austritt. Die an der geerdeten Spitze herrschende Stromstärke nun kann durch ein aussen liegendes Galvanometer richtig gemessen werden, weil Glimmverluste in dieser ganz auf Erdpotential liegenden Leitung nicht möglich sind. Dass die obere Auffangelektrode, auch wenn sie geerdet ist, sich so grundsätzlich anders verhält, hängt damit zusammen, dass sie keine Spitze, sondern eine zum Zylinder aufgerollte Platte ist. Der in der Erdleitung der geerdeten Spitze gemessene Strom gibt die Anzahl der Ionen an, die alle durch Rekombination mit den aus der anderen Spitze ausgetretenen Ionen im oberen Teil des Glasgefässes, also in der Reaktionszone verschwinden. Aus der Verdopplung des an der geerdeten Spitze gemessenen Stromes ergibt sich die Anzahl der rekombinierenden Ionen. Aus der Auffangelektrode konnte bei vielen Versuchen noch ein schwacher Strom zur Erde abgeführt werden im Sinne eines Überschusses der von der Hochspannungsspitze kommenden Ionen. Diese kleine Korrektur war zu der verdoppelten Stromstärke der geerdeten Spitze noch zu addieren. Aus den bisher angestellten Versuchen lässt sich eine genaue Aussage über den Einfluss der Rekombination auf den chemischen Umsatz noch nicht machen, da die Stromstärken, die den Spitzen entnommen werden konnten, zu gering waren, um grössere Mengen Chlorwasserstoff über die als Blindsalzsäure bestimmten hinaus zu liefern. In einem Fall

schien eindeutig kein Einfluss der Rekombination vorhanden zu sein. Die Einzelheiten dieses Versuchs waren die folgenden:

	cm^3 $^1/_{100}$ norm. *HCl*	Mittel der Stromstärke Amp. 10^7
Blindversuch (Mittelwert) .	3·5	—
Beide Spitzen negativ . . .	5·6	0·33
Mit einer geerdeten Spitze	5·5	0·15 (unverdoppelt an der geerdeten Spitze)

Bei einem anderen Versuch, der eine Vermehrung der Chlorwasserstoffausbeute zu ergeben schien, liess sich der jedenfalls nur geringe Faktor der Vermehrung nicht sicher feststellen. Aus der Kombination von Messungen des chemischen Umsatzes mit nachträglichen Messungen der Stromstärke an der geerdeten Spitze lassen sich Vermehrungen der Ausbeute je Ion um den Faktor 2 bis 3 berechnen; doch kann das wegen der schwankenden Gasempfindlichkeit und der Verschlechterung der Spitzen im Gebrauch keinesfalls als sicher gelten. Als zweifelsfrei festgestellt ist nur das Ergebnis zu betrachten, dass die sehr grosse Wärmetönung der Rekombination die chemische Wirksamkeit der beiden einzelnen Ionen nicht erheblich — möglicherweise gar nicht — verändert.

Um aus der Ausbeute der chemischen Reaktion die Anzahl der elementaren Primärakte berechnen zu können, musste die Kettenlänge in dem verwandten Chlorknallgasgemisch bestimmt werden. Das Gasgemisch, das aus dem Reaktionsgefäss heraustrat, wurde in ein Bestrahlungsgefäss mit planen Wänden geleitet. Als Lichtquelle diente eine Wolfram-Punktlicht-Lampe. Das Licht wurde mit einem Blaufilter von Schott u. Gen. (BGl) monochromatisiert. Die eingestrahlte und die absorbierte[1]) Energie wurde mit einer Thermosäule

Tabelle 5.

Zeit in Min.	Mittel d. gebildeten cm^3 $^1/_{100}$ norm. *HCl*	Stromstärke der Thermosäule in cm Galv.-Skala	Eingestrahlte Energie erg/Sek.	Absorbierte Energie erg/Std.	Zahl der Quanten $\cdot 10^{16}$	Zahl der Moleküle *HCl* $\cdot 10^{19}$	Quantenausbeute $\cdot 10^3$
60	12·2	0·7	26·9	49300	1·14	7·39	6·5
60	12·2	0·8	30·7	56500	1·31	7·39	5·7

(Die angegebene Titrationszahl ist gegenüber der gemessenen um den Betrag der Blindsalzsäure [11·2 cm^3] verkleinert.)

[1]) Für die Absorptionsmessung sind wir Herrn Dr. Goetzky zu Dank verpflichtet.

gemessen. Aus der Absorptionsmessung ergab sich unter Benutzung der von v. HALBAN und SIEDENTOPF[1]) angegebenen Extinktionskoeffizienten als wirksame mittlere Wellenlänge 4540 Å. Dies Verfahren der Kettenlängenbestimmung kann nur als mässig genau gelten. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Bei der Bestimmung der elektrischen Empfindlichkeit des gleichen Gases ergab sich für M/N 2·9 · 10^4, und daraus berechnet sich für das Verhältnis der Wirksamkeit eines Ions zu der eines Lichtquants $M/N : M/q$ 4·4 bzw. 5·1. Da der Wert M/N vielleicht etwas zu gross ist (vgl. S. 14) und auch die Bestimmung der Kettenlänge nicht als sehr genau gelten kann, so sind diese Werte wohl etwas zu hoch. Zu dieser Vermutung führt der Vergleich mit dem von PORTER, BARDWELL und LIND[2]) gemessenen Wert von 3·67 und den von LIND und LIVINGSTON[3]) gemessenen Werten von 0·92 und 1·18 je Ionenpaar. LIND und seine Mitarbeiter haben die Ionen im Chlorknallgas durch α-Strahlen erzeugt. Wenn auch nach den Versuchsanordnungen dieser Autoren die niedrigen Werte genauer als der hohe Wert bestimmt zu sein scheinen, so lassen doch LIND und LIVINGSTON die Möglichkeit offen, dass der richtige Wert 2 sein könnte. Die von diesen Autoren für wahrscheinlich gehaltene Annahme, dass er 1 (je Ionenpaar) sei, ist mit unseren Ergebnissen nicht zu vereinbaren, wonach ein einzelnes Ion schon ohne Rekombination einen chemischen Effekt erzeugt. Da LIND und LIVINGSTON ihre niedrigen Werte auch nur aus wenigen Einzelversuchen erhalten haben, so kann es wohl als nicht ausgeschlossen gelten, dass der wirkliche Wert noch etwas höher ist, wenn auch kaum vier- bis fünfmal so gross, wie es unser Wert ist.

Erörterung der Versuchsergebnisse.

Durch die Versuche ist erwiesen, dass Ionen unmittelbar chemische Reaktionen hervorrufen können. Im Falle des Chlorknallgases bewirken positive und negative Chlorionen in genau gleicher Weise

[1]) v. HALBAN und SIEDENTOPF, Z. physikal. Ch. **103**, 71. 1923. [2]) PORTER, BARDWELL und LIND, J. Am. chem. Soc. **48**, 2603. 1926. [3]) LIND und LIVINGSTON, J. Am. chem. Soc. **52**, 593. 1930. In dieser Arbeit korrigieren die Autoren die angegebenen Werte noch im Hinblick auf die von ALLMAND und BEESLEY (Nature **123**, 164. 1929) behauptete Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Wellenlänge in dem Gebiet, in dem sie gearbeitet haben. Da aber nach BODENSTEIN und SCHENK (unveröffentlicht, nach freundlicher Mitteilung von Herrn Prof. BODENSTEIN) eine solche Wellenlängenabhängigkeit nicht besteht, müssen die unkorrigierten Werte zum Vergleich herangezogen werden.

Umsatz mit Wasserstoff, wobei der Umsatz pro Ion von derselben Grössenordnung ist wie der Umsatz pro Lichtquant. Die Rekombination der Ionen, die mit einer Energieabgabe von grössenordnungsmässig 250 kcal verbunden ist, hat auf die chemische Reaktion gar keinen oder nur einen geringen Einfluss.

Nach den reaktionskinetischen Untersuchungen über die Chlorknallgasreaktion erfolgt die Anregung der Reaktion stets durch Chloratome, die aus Molekülen unter einem Aufwand von 57 kcal entstehen können. Aber auch wenn diese Feststellung nicht vorläge, schlössen unsere Ergebnisse über die gleiche Wirksamkeit der positiven und negativen Chlorionen es doch von vornherein aus, etwa die Ionen selbst als das erste Glied einer Reaktionskette zu betrachten. Der Energiegehalt der entgegengesetzt geladenen Ionen ist so ausserordentlich verschieden, dass sie nicht beide in chemischer Hinsicht das gleiche Verhalten zeigen könnten. Es ist hierbei zu erwägen, ob die in die Reaktionszone eintretenden Ionen Molekül- oder Atomionen sind. An der positiven Spitze ist die Bildung von Molekülionen aus energetischen Gründen höchst wahrscheinlich. Es ist denkbar, dass die aus der negativen Spitze abgeführten Ionen Atomionen sind. Ein negatives Atomion wäre ein „Edelgas" (Elektronenaffinität 86 kcal[1])) und demnach zur Reaktion mit Wasserstoffmolekülen von vornherein nicht befähigt. Das Chloratom, das in der Glimmzone nebenher entstanden sein müsste, würde aber nicht in den Reaktionsraum hinaufgeführt werden, wie der S. 13 beschriebene Versuch bewies. Um von den Chlorionen, die in die Reaktionszone eintreten, zu Chloratomen zu gelangen, könnte man die Annahme einführen, dass solche negativen Atomionen allerdings vorhanden seien, aber bei der Neutralisation an der Auffangelektrode in Atome übergingen. Positive Molekülionen könnten beim Neutralisationsakt in zwei Atome zerfallen. Aber zu den Schwierigkeiten, die ohnehin in diesen Annahmen liegen, kommt noch die weitere entscheidend hinzu, dass Chloratome, die sich an einer festen Silberwand befinden, im allgemeinen die Chlorknallgaskette bei Zimmertemperatur nicht anregen[2]).

Das einzige, was den positiven und negativen Ionen in völlig gleicher Weise gemeinsam ist, sind die Coulombschen Kräfte, und insofern die Ionen durch diese Kräfte in elektrischen Feldern Be-

[1]) J. E. Mayer und L. Helmholz, Z. Physik **75**, 29. 1932. [2]) W. H. Rodebush und W. C. Klingelhoefer, J. Am. chem. Soc. **55**, 130. 1933.

schleunigungen erfahren, könnten sie im Stoss mit Gasmolekülen diesen Anregungsenergie übertragen. Diese und ähnliche Vorstellungen über die chemische Wirksamkeit haben WOURTZEL[1]), ELLIOT, JOSHI und LUNT[2]) und KRÜGER und UTESCH[3]) entwickelt. Aber bei unseren Versuchen ist in der Reaktionszone das Potentialgefälle zweifellos zu gering, um einem Ion innerhalb der mittleren freien Weglänge die zur Stossaktivierung eines Moleküls erforderliche Energie (2·5 Volt) zu erteilen. Allerdings kann unmittelbar vor der geerdeten Auffangelektrode ein steiler Potentialabfall eintreten, und es erscheint nicht von vornherein ausgeschlossen, dass die Ionen hier kurz vor der Entladung noch die zur einmaligen Stossaktivierung erforderliche Beschleunigung erfahren. Ein Einwand gegen diese Annahme ist aber die Übereinstimmung von M/N bei Versuchen mit gleicher Ionenzahl und sehr verschiedenen Spitzenspannungen (Gefäss trocken und mit Schwefelsäure beschmiert). Nun könnte zwar der Potentialabfall unmittelbar vor der Elektrode nur einen wenig veränderten Wert haben, auch wenn die Spannungsdifferenz bis zur Spitze beträchtlich verschieden ist. Nicht zu entkräften ist aber ein Einwand, der sich aus den schon erwähnten M/N-Bestimmungen LINDS und seiner Mitarbeiter über den Umsatz im Chlorknallgas bei der Anregung mit α-Strahlen ergibt. Die dort beobachteten Ionen sind sekundär gebildete Ionen, die durch Stoss mit dem α-Partikel entstanden sind. Es erscheint unmöglich, bei unseren Versuchen in der Nähe der Auffangelektrode ein so steiles Potentialgefälle anzunehmen, dass ein dort hineingelangendes Ion auch nur für eine ganz kurze Strecke wie ein α-Teilchen wirken könnte, und es wäre andererseits unverständlich, wenn die von einem α-Teilchen sekundär erzeugten Ionen immer gerade soviel kinetische Energie noch mitbekommen sollten, dass am Ende das Verhältnis aller entstandenen Ionen zum chemischen Umsatz etwa ebenso herauskommt wie bei unseren Versuchen. In Übereinstimmung stehen unsere Versuche mit der Beschreibung, die LIND[4]) in seiner „Cluster"theorie für die chemische Wirksamkeit der Ionen gegeben hat, und zwar mit derjenigen Fassung, die in dem blossen Vorhandensein der Ionen und nicht erst in ihrer Rekombination die Ursache ihrer chemischen Wirksamkeit sieht. Im Sinne dieser Auf-

[1]) WOURTZEL, J. Physique Rad. (6) **1**, 77. 1920. [2]) ELLIOT, JOSHI und LUNT, Trans. Farad. Soc. **23**, 57. 1927. [3]) F. KRÜGER und O. UTESCH, Ann. Physik **78**, 113. 1925. [4]) S. C. LIND, The chemical effects of alpha particles and electrons, 1. Aufl., New York 1921, S. 116, 117.

fassung hat M. W. Mund[1]) die Anlagerung von Dipolmolekülen an Ionen berechnet. Wenn aus seinen Rechnungen auch noch nicht quantitativ abzuleiten ist, wie im Falle der Chlorknallgasreaktion die Anregung erfolgt, so steht doch die von ihm vertretene Auffassung qualitativ mit unseren Versuchen in völliger Übereinstimmung.

Im experimentellen Ergebnis stimmen unsere Versuche mit dem Befund von Lewis und Kreutz[2]) überein, wonach die Entflammungstemperatur eines Methan—Luft-Gemisches durch den Zutritt von Gasionen erniedrigt wird, die mit einem Gasstrom in das vorerhitzte Gemisch eingeführt werden.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe einer Spitzentladung wurden in einem Chlorstrom Ionen erzeugt. Dem Gasstrom wurde in einigem Abstand von der Spitze Wasserstoff beigemischt. Der chemische Effekt, der in jedem Falle eintrat, war für positive und negative Ionen quantitativ gleich. Wenn in dem reaktionsfähigen Gemisch Rekombinationsakte stattfanden, änderte sich der chemische Umsatz vielleicht gar nicht oder jedenfalls nur sehr wenig. Die Anzahl der durch ein Ion ausgelösten Elementarakte stimmte in der Grössenordnung mit der überein, die Lind und seine Mitarbeiter für Ionen ermittelt haben, die mit α-Strahlen erzeugt waren. Die Versuche stehen mit derjenigen Form der „Clustertheorie" von Lind in Übereinstimmung, die von Mund erörtert und rechnerisch behandelt worden ist.

Herrn Prof. Dr. Bodenstein danken wir für die Anregung zu dieser Arbeit und für viele Ratschläge.

[1]) M. W. Mund, loc. cit. [2]) Bernard Lewis und C. D. Kreutz, J. chem. Physics **1**, 89. 1933.

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.)

Die Bestimmung von Dipolmomenten nach der Methode der verdünnten Lösungen.

I. und II. Teil.

Von

M. A. Govinda Rau und B. N. Narayanaswamy.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 1. 34.)

I. Die oft sehr grossen Abweichungen zwischen den nach der Lösungsmethode mit Benzol als Lösungsmittel von verschiedenen Autoren für dieselbe Substanz gefundenen Dipolmomenten beruhen auf der Verwendung ungeeigneter Methoden zur Berechnung der Molekularpolarisation des Gelösten bei unendlicher Verdünnung. Die von HEDESTRAND vorgeschlagene Methode erweist sich als die beste. Mit ihr kann die Methode der Bestimmung des Temperaturkoeffizienten vorteilhaft kombiniert werden, obwohl bei Benzol nur ein enger Temperaturbereich von 30° zur Verfügung steht. So ergeben sich, unabhängig von allen Annahmen bezüglich der Atompolarisation, korrekte Werte für die Dipolmomente. Ein zur Messung der Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstante und Dichte geeigneter Apparat wird beschrieben.

II. Mit der im I. Teil beschriebenen Methodik werden die Dipolmomente von Pyridin, α- und β-Picolin, Collidin, Chinolin, Isochinolin, Chinaldin, Piperidin, N-Methylpiperidin und Propylidenäthylamin bestimmt. Diese Momente und die Atompolarisationen werden bezüglich ihrer Bedeutung für die Molekularstruktur erörtert. Es ergibt sich unter anderem, dass die Messungen eine starke Stütze für die KEKULÉsche Theorie des dynamischen Isosterismus bilden.

I. Die Untersuchungs- und Berechnungsmethoden.

1. Einleitung und Überblick über die gebräuchlichen Messmethoden.

Die von verschiedenen Beobachtern für das Dipolmoment derselben Substanz in demselben Lösungsmittel gefundenen Werte weichen oft beträchtlich voneinander ab; so sind z. B. in letzter Zeit für $\mu \cdot 10^{18}$ mit Benzol als Lösungsmittel folgende Werte angegeben worden: Chlorbenzol: 1·52[1]), 1·57[2]) und 1·64[3]); p-Chlorphenol: 2·68[4]) und 2·22[5]);

---

[1]) C. P. SMYTH und S. O. MORGAN, J. Am. chem. Soc. **50**, 1547. 1928. [2]) H. MÜLLER und H. SACK, Physikal. Z. **31**, 815. 1930. [3]) K. HOJENDAHL, Physikal. Z. **30**, 391. 1929. [4]) H. L. DONLE und K. A. GEHRKENS, Z. physikal. Ch. (B) **18**, 316. 1932. [5]) J. W. WILLIAMS, J. Am. chem. Soc. **50**, 2350. 1928; vgl. auch M. A. GOVINDA RAU, Physikal. Z. **34**, 575. 1933.

p-Bromphenol: 2·86[1]) und 2·13[2]); Nitrobenzol: 3·75[3]), 2·98[4]) und 4·08[5]). Da die Messungen in allen Fällen mit grosser Sorgfalt durchgeführt worden sind, vermuteten wir, dass die Abweichungen auf unrichtigen Berechnungsmethoden beruhen könnten; eine nähere Betrachtung bestätigte dies. Eine andere mögliche Fehlerquelle liegt in dem Einfluss des Lösungsmittels auf das Dipolmoment. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass trotz dieses Einflusses die Form der Gleichung, aus der das Moment bestimmt wird, sich nicht merklich ändert. In vielen Fällen scheint das Lösungsmittel auch ohne messbaren Einfluss zu sein (vor allem Hexan, Heptan und Benzol); hier ergaben sich für zahlreiche Substanzen in Lösung dieselben Werte wie im Gaszustand[6]). Wegen seiner guten Lösungseigenschaften ist meist Benzol als Lösungsmittel verwendet worden.

Das Prinzip der Methode der verdünnten Lösungen ist bekannt; sie erfordert in der Hauptsache eine Berechnung der Polarisation P_2 des Gelösten bei unendlicher Verdünnung. P_2 kann entweder durch graphische Extrapolation oder analytisch bestimmt werden. Die einfachste und in den meisten Fällen benutzte graphische Methode besteht in der Auftragung der Werte von P_2 gegen die Werte der Konzentration c_2 und in der Extrapolation auf $c_2 = 0$. Eine zweite, gelegentlich verwendete, graphische Methode[7]) besteht darin, die Werte von P_{12} gegen die von c_2 aufzutragen und an die so erhaltene Kurve im Koordinatenursprung eine Tangente zu ziehen; der Abschnitt, den diese auf der Ordinate $c_2 = 1$ erzeugt, gibt die gesuchte Polarisation.

Da P_2 für Konzentrationen (Molbrüche) unter 0·04 im allgemeinen linear mit c_2 variiert, kann der Wert von $P_{2\infty}$ auch analytisch gefunden werden. Hierzu kann man z. B. direkt nach der Methode der kleinsten Quadrate die beste Gerade durch die Messpunkte ermitteln; da aber, wie unten gezeigt werden wird, die Fehler in P_2 sich mit der Konzentration ändern, so müssen die Werte entsprechend gewogen werden.

---

[1]) H. L. Donle und K. A. Gehrkens, Z. physikal. Ch. (B) **18**, 316. 1932. [2]) J. W. Williams, J. Am. chem. Soc. **50**, 2350. 1928; vgl. auch M. A. Govinda Rau, Physikal. Z. **34**. 575. 1933. [3]) P. Debye, Handbuch der Radiologie, Bd. 6, 597. 1925. [4]) O. Hassel und A. H. Uhl, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 187. 1930. [5]) E. Bergmann, E. Engel und St. Sandor, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 397. 1930. [6]) C. P. Smyth, Dielectric constant and molecular structure, S. 32. New York 1931. K. L. Wolf und W. J. Gross, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 316. 1931. Ganz kürzlich hat H. Müller (Physikal. Z. **34**, 689. 1933) den Einfluss des Lösungsmittels auf das Dipolmoment des Gelösten eingehend untersucht. [7]) P. Debye, loc. cit.

Dies Berechnungsverfahren hat A. PARTS[1]) verwendet. — Eine andere analytische Methode hat HEDESTRAND[2]) vorgeschlagen: Die Werte der Dielektrizitätskonstante und Dichte der Lösung werden direkt gegen die Konzentration aufgetragen; wenn diese hinreichend klein ist, dann fallen die Punkte im allgemeinen auf je eine gerade Linie. Die Neigungen dieser Geraden seien mit α bzw. β bezeichnet; ferner mögen ε_1, d_1 und M_1 die Dielektrizitätskonstante, Dichte bzw. das Molekulargewicht des Lösungsmittels und M_2 das Molekulargewicht des Gelösten bedeuten. Dann ist die Polarisation $P_{2\infty}$ des Gelösten bei unendlicher Verdünnung gegeben durch

$$P_{2\infty} = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \cdot \frac{1}{d_1} \left(M_2 - \frac{M_1}{d_1} \beta \right) + \frac{3 M_1}{(\varepsilon_1 + 2)^2 d_1} \alpha$$

oder

$$P_{2\infty} = A'(M_2 - B'\beta) + C'\alpha, \qquad (1)$$

wobei A', B' und C' für eine gegebene Temperatur konstant sind.

2. Die möglichen Fehler im Werte der Polarisation.

A. WEISSBERGER und R. SÄNGEWALD[3]) haben die Fehler bei den verschiedenen Schritten zur Bestimmung von $P_{2\infty}$ nach der ersten graphischen Methode berechnet. Wenn angenommen wird, dass die Einflüsse der Fehler bei der Dichte- und Konzentrationsbestimmung zu vernachlässigen sind (diese Annahme wird später erörtert werden), dann gilt für Benzol als Lösungsmittel

$$\frac{\partial P_2}{\partial \varepsilon} = \frac{13 \cdot 5}{c_2}.$$

Somit hängt der Fehler in P_2 nicht nur von dem Fehler in ε, sondern auch von der Konzentration der Lösung ab und nimmt mit sinkender Konzentration zu; er wird also in dem Gebiet am grössten, wo die grösste Genauigkeit erforderlich ist.

Berechnet man den Wert von $P_{2\infty}$ aus dem Werte von P_2 bei kleinen Konzentrationen nach der Methode der kleinsten Quadrate, aber ohne Wägung der Ablesungen, dann beträgt bei einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 0{\cdot}001$ in ε der Fehler in $P_{2\infty}$ $\pm 1{\cdot}0\ \mathrm{cm}^3$.

Die zweite graphische Methode hat den Vorteil, dass hier die Dielektrizitätskonstante des reinen Lösungsmittels durch einen Punkt auf der Kurve dargestellt wird; jedoch ist es schwer, die Tangente richtig zu ziehen. Die von WEISSBERGER und SÄNGEWALD[3]) sowie von

---

[1]) A. PARTS, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 312. 1931. [2]) HEDESTRAND, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 428. 1929. [3]) A. WEISSBERGER und R. SÄNGEWALD, Physikal. Z. **30**, 792. 1931.

FAIRBROTHER[1]) angegebene Vereinfachung bei der Bestimmung der Neigung der besten Geraden durch die Messpunkte P_{12} für kleine Werte von c_2 ist im allgemeinen nicht korrekt. Nach den erstgenanntenn Autoren würde

$$P_{12} = c_2 P_2 + (1 - c_2) P_1 \quad \text{und} \quad \frac{dP_{12}}{dc_2} = P_2 - P_1$$

sein. Dabei wird aber angenommen, dass P_2 von c_2 unabhängig sei. Das trifft, wie schon erwähnt, nur selten zu; vielmehr ist P_2 gewöhnlich eine lineare Funktion von c_2, selbst bei kleinen Werten von c_2. Hiernach hat man korrekter

$$P_2 = P_{2\infty} + kc_2 \quad (k = \text{konstant})$$

und

$$P_{12} = P_1 + c_2(P_{2\infty} - P_1) + kc_2^2,$$

so dass

$$\frac{dP_{12}}{dc_2} = P_{2\infty} - P_1 + 2\,kc_2$$

wird, wobei das letzte Glied nicht zu vernachlässigen ist; denn es hat z. B. bei Chinolin für $c_2 = 0{\cdot}02$ den Wert $6{\cdot}4$, während $P_{2\infty} = 138{\cdot}6$ ist.

Wenn $P_{2\infty}$ nach der HEDESTRANDschen Methode gemäss Gleichung 1 bestimmt wird, dann ist der Fehler in P_2 fast ganz durch den von a bedingt. Hierfür ergibt sich nach der Methode der kleinsten Quadrate für den Fall, dass der Fehler (x) in c_2 zu vernachlässigen und der Fehler in ε $y = \pm 0{\cdot}001$ beträgt,

$$a = \frac{\Sigma x \cdot \Sigma y - n\,\Sigma(xy)}{(\Sigma x)^2 - n\,\Sigma(x^2)},$$

also

$$\delta a = 0{\cdot}001\,\frac{\Sigma x \cdot \sqrt{n} - n\sqrt{\Sigma(x^2)}}{(\Sigma x)^2 - n\,\Sigma(x^2)},$$

wobei n die Zahl der Ablesungen darstellt. Für fünf Bestimmungen der Konzentration zwischen 0 und $0{\cdot}04$ berechnet sich $\delta a = 0{\cdot}01$. Da der Wert von C' angenähert $14{\cdot}0$ beträgt, so erhält man als Fehler in $C' \cdot a$ den Betrag $\pm 0{\cdot}14$. Unter denselben Annahmen ergibt sich als Fehler in $A'(M_2 - B'\beta)$ $\pm 0{\cdot}02$ bis $\pm 0{\cdot}01$ und als Fehler in C' ein zu vernachlässigender Betrag. Somit beläuft sich der Fehler in P_2 infolge der inkorrekten Bestimmung von ε auf $\pm 0{\cdot}16$.

In ähnlicher Weise kann man den Einfluss des Fehlers der Dichtebestimmung auf den Endwert von $P_{2\infty}$ abschätzen. Für ein $\delta d = \pm 0{\cdot}0001$ ergibt sich $\delta\beta = \pm 0{\cdot}001$. Da ferner A' und B' angenähert die Werte $0{\cdot}34$ bzw. 90 besitzen, so hat der auf jenem δd beruhende Fehler in $A'(M_2 - B'\beta)$ den Betrag $\pm 0{\cdot}03$; er ist also merklich

[1]) FAIRBROTHER, J. chem. Soc. London **1932**, 42.

kleiner als der von $\delta\varepsilon$ herrührende Fehler. Der Gesamtfehler in P_2 infolge der Fehler in ε und d beträgt also unter jenen Annahmen $\pm(0{\cdot}16^2+0{\cdot}03^2)^{1/2}=\pm 0{\cdot}16$ und ist mithin viel kleiner als der bei der graphischen Methode entstehende Fehler.

Die einzige sonstige mit jenen vergleichbare Fehlerquelle liegt in der Konzentrationsbestimmung; sie wird nur dann zu vernachlässigen sein, wenn die Lösungen in der richtigen Weise und mit grosser Sorgfalt hergestellt werden (erst das Lösungsmittel abwiegen, dann die zu lösende Substanz zufügen).

3. Die Berechnung des Dipolmomentes.

Aus dem gemessenen Werte von $P_{2\infty}$ lässt sich das Dipolmoment nach DEBYE berechnen. Hierzu stehen zwei Methoden zur Verfügung: Die erste und am meisten verwendete Methode stützt sich auf den bei einer einzigen Temperatur bestimmten Wert von $P_{2\infty}$ und ergibt hieraus den Wert von $\frac{4\pi}{3} N \frac{\mu^2}{3kT}$, also auch μ, durch Subtraktion von $\frac{4\pi}{3} N\gamma$ $(=P'_{2\infty})$, der konstanten Polarisation durch die induzierten Dipole. Der Nachteil dieser Berechnungsmethode liegt darin, dass der Wert von $P'_{2\infty}$ nicht mit hinreichender Sicherheit bekannt ist. Es sind nun zwar verschiedene Abschätzungsverfahren hierfür vorgeschlagen worden — z. B. die Gleichsetzung von P' mit der Molrefraktion für die Natrium-D-Linie[1]) oder mit der Molarpolarisation im festen Zustand[2]) oder mit der um 10 bis 15 % vergrösserten Molrefraktion für unendliche Wellenlängen[3]) —; jedoch ist das Ergebnis in keinem Falle vertrauenswürdig. Die Unsicherheit wächst mit dem Dipolmoment und der Kompliziertheit des Moleküls, ferner mit der Zahl der darin enthaltenen Gruppenmomente und hängt auch von der Art der Valenzbindungen zwischen diesen ab. Nach WEISSBERGER und SÄNGEWALD (loc. cit.) ergibt sich aus der DEBYEschen Gleichung

$$\frac{\delta\mu}{\mu}=\frac{1}{2}\frac{\delta P_{2\infty}}{P_{2\infty}}\left[1-\frac{P'_{2\infty}}{P_{2\infty}}\right],$$

so dass der prozentuale Fehler in μ nicht nur von dem Fehler in $P_{2\infty}$, sondern auch von dem Verhältnis $\frac{P'_{2\infty}}{P_{2\infty}}$ abhängt. Dies Berechnungsverfahren für μ wird besonders fragwürdig, wenn es sich darum handelt zu entscheiden, ob eine Substanz polar oder nichtpolar ist, d. h. wenn

[1]) P. DEBYE, Polar Molecules, S. 43. New York 1929. [2]) J. ERRERA, Polarisation dielectrique. Paris 1928. [3]) K. L. WOLF, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 39. 1929.

$P'_{2\infty}$ und $P_{2\infty}$ nahezu gleich gross sind. So fand z. B. TIGANIK[1]) merkliche Momente für die symmetrisch trisubstituierten Benzolabkömmlinge, wie Trinitrobenzol, sowie für die symmetrisch hexasubstituierten Abkömmlinge, wie Trinitromesitylen, und zwar nach sehr sorgfältiger Berücksichtigung von $P'_{2\infty}$. Indessen weiss man jetzt, dass in allen diesen Fällen die Momente zu vernachlässigen sind.

Die zweite Methode zur Berechnung von μ besteht in der Bestimmung von $P_{2\infty}$ für mehrere Temperaturen und in der Anwendung der DEBYEschen Gleichung für die Änderung von P_2 mit $\frac{1}{T}$:

$$P_{2\infty} = A + \frac{B}{T},$$

so dass $$\mu = 0{\cdot}01273\sqrt{B} \cdot 10^{-18} \text{ e.s.E.}$$

wird. Hier ergibt sich $$\frac{\delta\mu}{\mu} = \frac{1}{2}\frac{\delta B}{B}.$$

Somit ist der prozentuale Fehler in μ gerade halb so gross wie der in B, unabhängig von allen Annahmen bezüglich der Polarisation. Die praktische Schwierigkeit dieser Methode liegt in dem Umstande, dass das mit Benzol erreichbare kleine Temperaturintervall die Bestimmung von B nur mit beschränkter Genauigkeit gestattet. Mit einem Fehler von $\pm 0{\cdot}16$ in P_2 (nach der Methode von HEDESTRAND) und mit vier Ablesungen bei 10°, 20°, 30° und 40° C erhält man als Fehler in B $\pm 0{\cdot}022 \cdot 10^4$. Der hiernach für μ resultierende Fehler hängt von dem jeweiligen Werte von μ ab; z. B. ergibt sich für $\mu \cdot 10^{18} = 2{\cdot}5$ bzw. $1{\cdot}0$ als Fehler $\pm 0{\cdot}01$ bzw. $0{\cdot}02$. Mit abnehmendem Werte von μ nimmt der Fehler zu, bis er für $\mu = 0$ den Grenzwert $0{\cdot}18$ erreicht. Obwohl also auch diese Methode für kleine Werte von μ nicht verlässlich ist, hat sie doch den Vorteil, dass sie einen direkten Wert für $P'_{2\infty}$ liefert.

4. Experimentelles.

Auf Grund der obigen Erörterungen entschlossen wir uns dazu, Messungen in Benzollösungen über ein möglichst weites Temperaturgebiet auszuführen und hieraus die Polarisationen nach der Methode von HEDESTRAND zu berechnen. Zu diesem Zwecke wurden von jeder Substanz vier Lösungen mit den Molbruch-Konzentrationen $0{\cdot}01$, $0{\cdot}02$, $0{\cdot}03$ und $0{\cdot}04$ durch Abwägen hergestellt und die Dielektrizitätskonstante sowie die Dichte jeder Lösung in dem Bereich von 8 bis 45° C

---

[1]) TIGANIK, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 425. 1931.

in Intervallen von etwa 10° bei steigender und fallender Temperatur bestimmt. Die Ergebnisse wurden dann graphisch in genauen 10°-Intervallen von 10° bis 40° interpoliert. Hiermit konnten vier Werte von $P_{2\infty}$ mit Hilfe der HEDESTRANDschen Gleichung berechnet und aus diesen das Dipolmoment nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt werden.

a) Die Messungen der Dielektrizitätskonstante. Zur Messung von ε benutzten wir eine SCHERINGsche Brücke[1]) mit WAGNERscher Erdung[2]) in der aus Fig. 1 ersichtlichen Anordnung. Hierin stellt A eine die Schwingungen erzeugende Elektronenröhre dar, die reine Sinuswellen mit einer Frequenz von 100000 Schwingungen pro

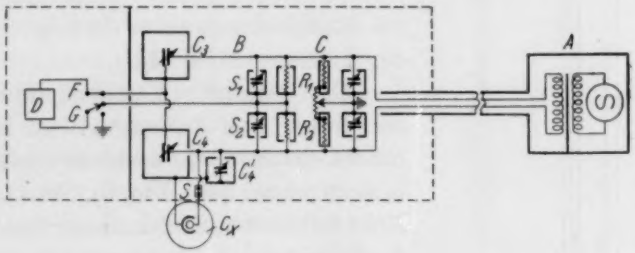


Fig. 1.

Sekunde lieferte. Kleine Frequenzänderungen waren ohne Einfluss auf die Ergebnisse. C ist die WAGNERsche Brücke; R_1 und R_2 sind zwei gleiche Widerstände von 6835 Ohm, die induktionsfrei auf Glimmerblätter gewickelt und von Metallbüchsen völlig umschlossen sind; die isolierten Zuführungen gehen durch Ebonitbuchsen. Die beiden Kondensatoren von je 1200 $\mu\mu F$ waren in der Werkstatt des Institutes in genau gleicher Ausführung hergestellt worden; ihre Scheiben bestanden aus versilbertem Messing, ihre Isolation aus Quarz. C_4' stellt einen VERNIER-Kondensator von 60 $\mu\mu$F dar, der mit Hilfe einer Heterodynschaltung gegen den variablen Standardkondensator von WATSON[3]) kalibriert wurde. C_4 und C_4' wurden dann in der Brücke mittels eines veränderlichen Hilfswiderstandes bei C_x unter sich kalibriert. Die Skala von C_4 besass einen Durchmesser von 15 cm; alle Einstellungen waren innerhalb von 0·1 Skalenteilen oder 0·08 $\mu\mu$F auf C_4' reproduzierbar. Bei den Messungen wurde C_4 immer auf eine der

[1]) H. SCHERING, Z. Instr. **40**, 124. 1920. [2]) K. W. WAGNER, Elektrotechn. Z. **32**, 1001. 1911. [3]) WATSON, Pr. Roy. Soc. (A) **117**, 43. 1927.

Marken auf der Skala eingestellt und die Feinregulierung an C_4' vorgenommen. — D ist der Detektor, der abwechselnd mit dem Messdraht der Brücke und mit dem WAGNERschen Erdungspunkt verbunden werden konnte; er bestand aus einem 3 NF-Röhrenverstärker von LOEWE und einem MOULLINschen Voltmeterkreis. Als Indikator diente ein Galvanometer, bei dem ein Skalenteil einer Kapazitätsänderung von 0·08 $\mu\mu$F im Brückenarm entsprach. Mit Hilfe einer Linse oder des von dem einen von uns[1]) beschriebenen Verfahrens war eine sehr genaue Kompensation möglich. — Alle Teile der Brücke waren abgeschirmt und die Schutzbleche geerdet. Einzelheiten über die Handhabung dieser Brücke sind aus der Literatur zu ersehen.

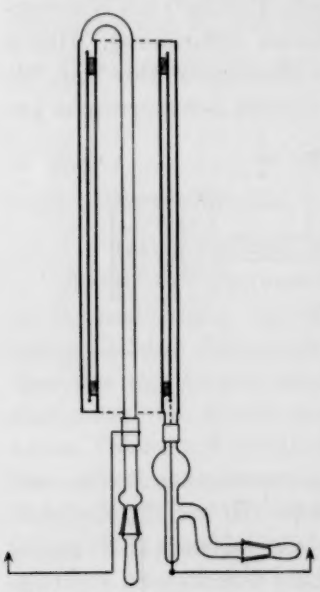


Fig. 2.

Der benutzte Messkondensator bestand aus drei konzentrischen Messingröhren, die durch Quarzstücke voneinander isoliert waren (vgl. Fig. 2). Das mittlere Rohr hatte einen Durchmesser von 2·5 cm, der Zwischenraum betrug je 1 mm, die gesamte Kapazität etwa 200 $\mu\mu$F bei einem Flüssigkeitsvolumen von nur 15 cm^3. Alle Messingteile waren schwer vergoldet und entweder mit Silberlot oder mit reinem Zinn verlötet. Die Temperatur des Kondensators wurde dadurch kontrolliert, dass dieser in einem mit Wasser gefüllten versilberten DEWAR-Gefäss untergebracht und die Badtemperatur unter ständigem Rühren mit einem Handrührer durch ein $^1/_{10}$°-Thermometer gemessen wurde; sie blieb während 4 bis 5 Minuten innerhalb $^1/_{10}$° konstant, bei Temperaturen über 40° aber nur 2 bis 3 Minuten. Diese Zeiten reichten zu doppelten Ablesungen an der Brücke vollkommen aus. Infolge der ringförmigen Gestalt des Kondensators und der direkten Berührung der Metallplatten mit dem Wasser stellte sich das Temperaturgleichgewicht fast augenblicklich ein.

Mit dem geschätzten Fehler der Kapazitätsmessung von $\pm$0·08 $\mu\mu$F und der angegebenen Kapazität des leeren Kondensators von 200 $\mu\mu$F

[1]) M. A. GOVINDA RAU, J. Sci. Instr. 7, 270. 1930.

ergab sich für die Dielektrizitätskonstante, deren Bestimmung zwei Kapazitätsmessungen erfordert, ein möglicher Fehler von $\pm 0{\cdot}0006$. Praktisch zeigten die in einer Messreihe gefundenen ε-Werte so gute Übereinstimmung unter sich, dass die Abweichung selten den Betrag $0{\cdot}0003$ überschritt. Somit ergaben sich bei der Auftragung der gemessenen ε-Werte der Lösungen gegen die Temperaturen fast genau gerade Linien, ein Umstand, der indirekt wieder ein Beweis für die Vollständigkeit des Temperaturgleichgewichts war. Dieser Grad von Genauigkeit konnte natürlich nicht für beliebige unabhängige Messungen erwartet werden, so dass der Gesamtfehler für ein Ablesungspaar wahrscheinlich $\pm 0{\cdot}001$ betrug.

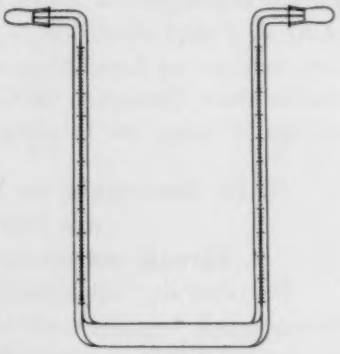


Fig. 3.

b) Die Kalibrierung des Messkondensators. Die Kalibrierung bezüglich der wahren verfügbaren Kapazität C_0 des Messkondensators erfolgte nach der Methode von HARTSHORN und OLIVER[1]) mit Benzol von äusserstem Reinheitsgrad, der weiter durch Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure und Quecksilber (nach RICHARDS und SHIPLEY[2]) gereinigt und dann zweimal langsam über P_2O_5 destilliert wurde. Die Streukapazität von etwa $1\,\mu\mu$F wurde zu Beginn jeder Messreihe mit einer neuen Substanz bestimmt. Entsprechend der zylindrischen Gestalt des Kondensators ergab sich seine Kapazität als unabhängig von der Temperatur.

c) Die Dichtemessungen. Die Dichten des Benzols und der benzolischen Lösungen bei verschiedenen Temperaturen wurde in einem speziellen Dilatometer nach WATSON, das die Trocknung und Füllung sehr erleichterte, gemessen. Das Kölbchen hatte ein Volumen

[1]) L. HARTSHORN, Beama **13**, 89. 1923. E. GIEBE und G. ZICKNER, Arch. Elektrotechn. **11**, 109. 1922. J. A. STRANATHAN, J. opt. Soc. Am. **13**, 471. 1926. Vor kurzem ist eine gründliche Arbeit über die Präzisionsmessbrücke von D. W. DYE und T. I. JONES (J. Inst. Elec. Eng. **72**, 169. 1933) erschienen, aus der wir verschiedene Konstruktionseinzelheiten benutzt haben; so erwies es sich als wesentlich, bei der Verbindung des Verstärkers mit der Brücke den Glühdraht der Röhre mit dem Punkt F und die Netzanode mit dem Punkt G in Fig. 1 zu verbinden, da sonst starke parasitische Störungen bemerkbar waren. HARTSHORN und OLIVER, Pr. Roy. Soc. (A) **123**, 664. 1929. [2]) RICHARDS und SHIPLEY, J. Am. chem. Soc. **36**, 1825. 1914.

von nahezu 2 cm^3; die beiden graduierten Kapillaransätze besassen ein Volumen von 0·000515 cm^3 pro Millimeter Länge. Das Dilatometer befand sich in einem mit Wasser gefüllten unversilberten DEWAR-Gefäss; die Badtemperatur wurde in der beschriebenen Weise kontrolliert. — Der Ablesefehler an jeder Kapillare wurde auf $\pm 0{\cdot}02$ mm geschätzt, so dass der wahrscheinliche Fehler beider Ablesungen $\pm 0{\cdot}3$ mm betrug, entsprechend einem Fehler von $\pm 0{\cdot}0001$ im Werte der Dichte. Das Dilatometer wurde mit Wasser und Quecksilber kalibriert. Eine Messreihe mit Benzol bei verschiedenen Temperaturen lieferte Werte, die von denen der International Critical Tables um nicht mehr als 0·0001 abwichen. — Diese Form des Dilatometers ist übrigens sehr bequem zu handhaben und besitzt den Vorteil, dass hiermit die Dichte einer Flüssigkeit bei zwei oder mehr Temperaturen durch eine einzige Wägung des Inhaltes bestimmt werden kann.

II. Die Bestimmung der Dipolmomente von Pyridin, Piperidin und ähnlichen Verbindungen.

1. Auswahl und Darstellung der zu untersuchenden Stoffe.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung war das Studium der Stereochemie von Stickstoffverbindungen, insbesondere in den Fällen, wo der Stickstoff zu einem Ringsystem gehört. Demgemäss wählten wir die bekannten heterocyclischen Verbindungen, die nur ein Stickstoffatom enthalten. Es standen uns reine Präparate von Pyridin, α-Picolin, Chinolin, Isochinolin, Chinaldin und Piperidin zur Verfügung. Diese wurden in jedem Falle über kaustischer Pottasche getrocknet und fraktioniert. Die letzten Destillationen wurden langsam in einem nur aus Glas bestehenden Apparat mit einer wirksamen Fraktionierungssäule von WIDMER durchgeführt; die gewünschte innerhalb von 0·2° siedende Fraktion wurde in einer gut verschlossenen Flasche im Exsiccator aufbewahrt. Für die Siedepunkte und Dichten fanden wir die in Tabelle 1 angegebenen Werte. Die bei 685 bis 688 mm *Hg* bestimmten und korrigierten Siedepunkte haben wir, wenn möglich, vergleichshalber auf 760 mm reduziert; der dabei benutzte Druckkoeffizient, der die Änderung des Siedepunktes pro Millimeter angibt, ist jeweils in Klammern angegeben.

Im Falle des Pyridins und α-Picolins stellten wir uns die Quecksilberchloridderivate her; sie besassen scharfe Schmelzpunkte bei 179·9° bz. 155·7° C[1]) (unkorrigiert 177·4° bzw. 154°), die bei der Umkristallisation konstant blieben. —

[1]) A. LADENBURG, Lieb. Ann. **247**, 5. 1888, fand 177° bis 178°.

Tabelle 1.

Substanz	Siedepunkt bei 760 mm in Grad		Andere Beobachter*) in Grad	Dichte $D_{4°}^{25°}$	Andere Beobachter†)
Pyridin	115·4	(0·045)	115·4[1]) 115·3[2])	0·9772	0·9776[3]) 0·9772[4]) 0·9778[5]) 0·9771[6])
α-Picolin	129·1	(0·046)	129·0[7]) 128·8[8]) 129·4[9])	0·9395	0·9403[8]) 0·9404[3])
β-Picolin	143·7	(0·050)	143·2[3]) 143·9[10])		
Collidin	172·2	(0·050)	172[2]) 171—172[11])		
Chinolin	127 — 26 mm		126·1[12]) 26·7 mm		
Isochinolin	242·3	(0·059)	240·3[13]) 242·5[14]) 240·5[15])		
Chinaldin	245·8	(0·059)	240·6—241·6[16]) 244·6—245·6[17]) 247·2[14])		
Piperidin	105·8	(0·046)	105·8[2]) 105·8—106·3[18]) 106·2[19]) 106·0[20])	0·8596	0·8568[20]) 0·8559[21]) 0·8581[22])
N-Methylpiperidin	106·5	(0·046)	106·5[23])		
Propylidenäthylamin	73·7	(0·043)			

*) Reduziert auf 760 mm.

†) Reduziert auf 25° mit von uns bestimmten Koeffizienten.

---

[1]) A. G. Nasini, Pr. Roy. Soc. (A) **123**, 706. 1929. [2]) International Critical Tables. [3]) T. G. Heap, W. J. Jones und J. B. Speakman, J. Am. chem. Soc. **43**, 1936. 1921. [4]) H. Hartley, N. G. Thomas und M. P. Applebey, J. chem. Soc. London **1908**, 538. [5]) R. Müller und H. Brenneis, Z. Elektrochem. **38**, 451. 1932. [6]) K. V. Auwers und R. Kraul, Z. physikal. Ch. **116**, 462. 1925. [7]) A. Ladenburg und L. Lange, Lieb. Ann. **247**, 6. 1888. [8]) E. J. Constam und J. White, Am. chem. J. **29**, 1. 1903. [9]) F. C. Garrett und J. A. Smythe, J. chem. Soc. London **81**, 452. 1902. [10]) O. Flaschner, J. chem. Soc. London **95**, 668. 1905. [11]) A. Hantzsch, Lieb. Ann. **215**, 32. 1889. [12]) S. Young, J. chem. Soc. London **55**, 484. 1889. [13]) S. Hoogewerff und W. A. van Dorp, Rec. Trav. chim. **5**, 305. 1886. [14]) J. G. Harris und W. J. Pope, J. chem. Soc. London **121**, 1029. 1922. [15]) B. Charlampowiczówna und L. Marchlewski, Bl. Inst. Acad. Polon. **1930**, 376. [16]) O. Dobner und W. Miller, Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 2814. 1881. [17]) S. Hoogewerff und W. A. van Dorp, Rec.

Isochinolin und Chinaldin wurden vor der letzten Destillation mit salpetriger Säure behandelt. Im Falle des Chinolins erfolgte die Destillation unter reduziertem Druck. — Bei Piperidin stellten wir das Salzsäurederivat dar, das einen scharfen Schmelzpunkt bei 242·8° C[1]) aufwies, der sich ebenfalls bei der Umkristallisation nicht änderte. — Dagegen waren alle Versuche, ein reines Präparat von β-Picolin aus einer handelsüblichen „gereinigten" Probe durch wiederholte fraktionierte Destillation und andere Methoden zu gewinnen, ebenso erfolglos wie die früheren Bemühungen anderer Forscher[2]). Schliesslich wurde die Verbindung nach der Methode von SCHWARZ[3]) aus trockenem Glycerin, Phosphorpentoxyd und Ammoniumphosphat synthetisch hergestellt. Das Anfangsprodukt von 10% des Trockengewichtes von Glycerin destillierte vollständig zwischen 140·5° und 143·0° C über. Es wurde zur Entfernung aller Spuren von α- und β-Picolin, die sich bei der Synthese mit gebildet haben konnten, mit Benzaldehyd behandelt. Das Endprodukt wurde getrocknet und über kaustischer Pottasche destilliert. — Collidin wurde nach HANTZSCH[4]) und N-Methylpiperidin nach FLASCHNER[5]) synthetisch gewonnen. — Über Propylidenäthylamin ist bisher nichts berichtet worden. Da es ein aliphatisches Homolog des Pyridins darstellt, schien uns seine Untersuchung von Interesse zu sein. Wir stellten es daher synthetisch durch Kondensation äquimolekularer Mengen Propylaldehyd und Äthylamin in kalter wässeriger Lösung her; das sich als ölige Schicht ausscheidende Produkt wurde gesammelt, getrocknet und destilliert. Wir erhielten zwei Hauptfraktionen, von denen die eine bei 67·2°, die andere bei 74·2° siedete. Erstere war in Benzol unlöslich und hatte einen stechenden Geruch[6]). Letztere war in Benzol löslich und konnte durch eine Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefrierpunktsmethode als Propylidinäthylamin identifiziert werden. Es wurde dann wieder getrocknet, destilliert und wegen seiner grossen Reaktionsfähigkeit gegenüber dem atmosphärischen Sauerstoff so bald als möglich verwendet.

2. Die Ergebnisse.

In Tabelle 2a sind die bei den verschiedenen Temperaturen gefundenen Werte von α, β, A', B', C' und $P_{2\infty}$ zusammengestellt; die zugrunde liegenden einzelnen Messdaten (ε und d) werden aus Gründen der Raumersparnis nur — als Beispiel — für Chinolin mitgeteilt

---

Trav. chim. **3**, 344. 1884. [18]) W. H. PERKIN, J. chem. Soc. London **55**, 680. 1889. [19]) TH. VORLÄNDER und TH. WALLIS, Lieb. Ann. **345**, 277. 1906. [20]) O. FLASCHNER, Z. physikal. Ch. **62**, 493. 1908. [21]) J. I. EYKMAN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 3069. 1892. [22]) J. W. BRÜHL, Z. physikal. Ch. **16**, 193. 1895. [23]) N. A. PUSHIN und T. PINTER, Z. physikal. Ch. (A) **151**, 135. 1930.

[1]) A. LADENBURG (loc. cit., S. 55) fand 237°. VORLÖNDER und WALLIS (Lieb. Ann. **345**, 277. 1906) geben 245° an. [2]) E. T. CONSTAM und J. WHITE, J. Am. chem. Soc. **29**, 1. 1903. O. FLASCHNER, J. chem. Soc. London **95**, 668. 1908. [3]) P. SCHWARZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 1676. 1891. [4]) A. HANTZSCH, Lieb. Ann. **1**, 215. 1882. [5]) O. FLASCHNER, Z. physikal. Ch. **62**, 493. 1908. [6]) Diese Fraktion ist wahrscheinlich: $CH_3-CH_2-CH\begin{cases}NH-C_2H_5\\NH-C_2H_5\end{cases}$.

(Tabelle 2b). Tabelle 3 enthält die Endergebnisse für A, B und μ mit dem jeweiligen experimentellen Fehler. Die für B berechneten Fehler stehen mit dem geschätzten Fehler von 0·022 im Einklang, ausser bei Pyridin und Collidin; da die Fehler aber auch hier unbeträchtlich sind und ihr Einfluss auf das Dipolmoment noch kleiner ist, sind diese Messungen nicht wiederholt worden.

Tabelle 2a.

Substanz	Temperatur (° C)	α	β	A'	B'	C'	$P_{2\infty}$
Chinolin	10	7·49	0·297	0·3402	87·76	14·22	141·53
	20	7·08	0·300	0·3406	88·82	14·56	137·91
	30	6·74	0·310	0·3411	89·93	14·86	134·72
	40	6·42	0·317	0·3415	91·05	15·18	131·68
Pyridin	10	8·32	0·107	0·3395	87·78	14·25	142·16
	20	7·90	0·107	0·3403	88·86	14·56	138·68
	30	7·50	0·107	0·3406	89·95	14·88	135·24
	40	7·10	0·106	0·3412	91·05	15·21	131·70
α-Picolin	10	6·04	0·074	0·3375	87·78	14·25	115·40
	20	5·77	0·075	0·3403	88·86	14·56	113·46
	30	5·51	0·075	0·3406	89·95	14·88	111·36
	40	5·25	0·075	0·3412	91·05	15·21	109·22
β-Picolin	10	8·69	0·086	0·3404	87·78	14·22	152·92
	20	8·22	0·870	0·3408	88·86	14·57	149·10
	30	7·81	0·090	0·3413	89·97	14·86	145·32
	40	7·42	0·091	0·3416	91·07	15·18	141·87
Collidin	10	6·32	0·039	0·3403	87·82	14·23	129·51
	20	6·00	0·043	0·3409	88·88	14·54	127·06
	30	5·69	0·049	0·3411	89·93	14·85	124·45
	40	5·38	0·056	0·3413	91·01	15·17	121·75
Isochinolin	10	10·35	0·311	0·3403	87·80	14·22	181·84
	20	9·78	0·315	0·3408	88·86	14·57	176·95
	30	9·29	0·310	0·3412	89·95	14·86	172·53
	40	8·83	0·315	0·3415	91·05	15·18	168·37
α-Chinaldin	10	6·00	0·270	0·3403	87·78	14·22	125·96
	20	5·70	0·273	0·3406	88·83	14·56	123·48
	30	5·42	0·276	0·3411	89·93	14·86	120·85
	40	5·20	0·288	0·3414	91·05	15·18	118·84
Piperidin	10	2·01	0·025	0·3394	87·76	14·22	58·14
	20	1·91	0·022	0·3402	88·84	14·57	57·37
	30	1·81	0·018	0·3406	89·95	14·88	56·40
	40	1·69	0·016	0·3413	91·07	15·18	55·25
N-Methyl-piperidin	10	1·42	0·081	0·3402	87·76	14·22	56·35
	20	1·36	0·072	0·3407	88·84	14·57	55·76
	30	1·32	0·057	0·3412	89·95	14·86	55·09
	40	1·26	0·053	0·3415	91·07	15·18	54·64
Propyliden-äthylamin	10	3·43	0·186	0·3402	87·76	14·22	83·27
	20	3·24	0·178	0·3407	88·84	14·57	81·58
	30	3·08	0·167	0·3412	89·95	14·86	79·91
	40	2·93	0·160	0·3415	91·07	15·18	78·52

Tabelle 2b.

Die unmittelbaren Messdaten für Chinolin als Beispiel.

Konzentration c_2 in Molbrüchen	1. Dielektrizitätskonstante bei $t = 10°$	20°	30°	40°
0	2·302	2·282	2·262	2·242
0·00803	2·363	2·340	2·318	2·296
0·02288	2·474	2·445	2·417	2·388
0·03263	2·549	2·516	2·484	2·452
0·04252	2·618	2·583	2·548	2·513
	2. Dichte bei $t = 10°$	20°	30°	40°
0	0·8897	0·8790	0·8682	0·8574
0·00803	0·8921	0·8814	0·8707	0·8600
0·02288	0·8965	0·8859	0·8752	0·8646
0·03263	0·8994	0·8888	0·8782	0·8676
0·04252	0·9022	0·8916	0·8810	0·8705

Tabelle 3.

Substanz	A	$B \cdot 10^{-4}$	$\mu \cdot 10^{18}$	P_E	P_A
Pyridin	31·3 ± 1·2	3·142 ± 0·035	2·26 ± 0·01[1]	23·1	8·2
α-Picolin	51·0 ± 0·8	1·824 ± 0·024	1·72 ± 0·01	27·8	23·2
β-Picolin	37·3 ± 0·3	3·273 ± 0·008	2·30 ± 0·01	27·7	9·6
Sym. Collidin	48·8 ± 1·0	2·289 ± 0·030	1·93 ± 0·01	37·0	11·8
Chinolin	39·0 ± 0·5	2·898 ± 0·014	2·16 ± 0·01[2]	39·2	~ 0
Isochinolin	41·2 ± 0·5	3·977 ± 0·014	2·54 ± 0·01[3]	38·8	2·4
α-Chinaldin	50·7 ± 0·6	2·131 ± 0·018	1·86 ± 0·01	44·1	6·6
Piperidin	28·2 ± 0·8	0·850 ± 0·025	1·17 ± 0·02	26·0	2·2
N-Methyl-piperidin	38·2 ± 0·2	0·514 ± 0·007	0·91 ± 0·01	30·6	7·6
Propyliden-äthylamin	33·4 ± 0·2	1·409 ± 0·007	1·51 ± 0·01	27·0	6·4

3. Diskussion der Ergebnisse.

a) Die Atompolarisation. Die tatsächlich gefundenen Werte der Polarisation können, obwohl sie gemäss den Betrachtungen im I. Teil auf ± 0·16 cm³ sicher sind, nicht als absolute Werte angesehen werden, da an ihnen keine Korrektionen bezüglich des Einflusses des Lösungsmittels und bezüglich der Abweichungen der benutzten Gleichungen von ihren theoretischen Voraussetzungen angebracht worden

[1]) 2·11 nach L. Lange, Z. Physik **33**, 169. 1925. 2·21 nach E. Bergmann, L. Engel und H. Meyer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 446. 1932. [2]) 2·14 nach E. Bergmann, L. Engel und H. Meyer, loc. cit. 2·18 nach Le Fevre und J. W. Smith, J. chem. Soc. London **1930**, 194. 2·25 nach Rolinski, Physikal. Z. **29**, 658. 1928. [3]) 2·52 nach Le Fevre und J. W. Smith, loc. cit. 2·53 nach E. Bergmann, L. Engel und H. Meyer, loc. cit.

sind. Nun weiss man, dass das Glied A in $P_{2\infty}$, das die gesamte induzierte Polarisation darstellt, in zwei Teile zerlegt werden kann; in die Atompolarisation P_A und die Elektronenpolarisation P_E. Letztere kann für sich aus dem Brechungsindex abgeschätzt werden (Gleichung von LORENZ-LORENTZ); der Wert von P_E bei sehr langen Wellen lässt sich durch Extrapolation mittels einer Dispersionsformel aus den optischen Brechungsindices ableiten. Die Differenz zwischen P_E und A ergibt dann P_A.

Während viel Material über die Elektronenpolarisation und ihre Bedeutung für die Molekularstruktur vorliegt, ist über die Atompolarisation sehr wenig bekannt. Dies liegt daran, dass bisher nur wenige vertrauenswürdige Werte von P_A für den Gaszustand gemessen worden sind und selbst in diesen Fällen die Berechnung von P_A aus den ultraroten Schwingungsfrequenzen und -intensitäten nicht gelungen ist[1]).

Die von uns gefundenen Werte von P_A sind neben den Werten von P_E in den beiden letzten Spalten der Tabelle 3 angegeben. Die P_E-Werte werden nur auf eine Dezimale angegeben, weil der LORENZ-LORENTZ-Ausdruck für den flüssigen Zustand nicht streng gilt; sie wurden in der Mehrzahl der Fälle aus dem Brechungsindex bei λ_∞ durch Extrapolation mit der vereinfachten Gleichung von CAUCHY: $n = n_0 + \frac{A}{\lambda^2}$ berechnet, unter Verwendung der in den Intern. Crit. Tables (Bd. 6) angegebenen Brechungsindices. Für N-Methylpiperidin wurde P_E gleich dem für α-Methylpiperidin berechneten Werte und für Propylidinäthylamin gleich dem um die Refraktion einer CH_2-Gruppe verminderten Werte für Propylidenpropylamin angenommen. Die Daten für Collidin stammen von K. v. AUWERS und R. KRAUL[2]).

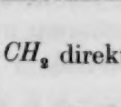
Wie man aus der Tabelle 3 entnehmen kann, zeigen die Werte von P_A kein Anzeichen von Additivität. Höchstwahrscheinlich ist die Atompolarisation mehr ein Vektor als eine skalare Grösse, da jede der atomaren Grundschwingungen eines vielatomigen Moleküls nur einen Freiheitsgrad, der isotrope Oszillator in der Ableitung der DRUDEschen Dispersionsgleichung dagegen drei Freiheitsgrade besitzt. Unter den vorliegenden Umständen kann der Versuch, die „Bindungs-Atompolarisationen" auf Grund einfacher Additivitätsregeln zu berechnen[3]),

[1]) Vgl. H. M. SMALLWOOD, Z. physikal. Ch. (B) **19**, 242. 1932. R. SÄNGER, Physikal. Z. **30**, 301. 1930. VAN VLECK, Physic. Rev. **30**, 31. 1927. [2]) K. v. AUWERS und R. KRAUL, Z. physikal. Ch. **116**, 463. 1925. [3]) O. FUCHS und H. DONLE, Z. physikal. Ch. (B) **22**, 1. 1933.

nur einen beschränkten Erfolg haben. Vielleicht wird man, wenn die absoluten Intensitäten von Schwingungsbanden oder die Dispersion des Brechungsindex im Ultrarot bekannt sind, den Beitrag jeder Eigenschwingung zur gesamten Atompolarisation berechnen und so die Atompolarisation jedes Moleküls vektoriell bestimmen können.

Der P_A-Wert von α-Picolin ist überraschend hoch und nahezu gleich dem Werte von P_E. Derartig hohe Werte sind nicht selten, obgleich viele der früher mitgeteilten P_A-Werte neuerdings widerrufen worden sind[1]). Eine doppelte Messreihe mit α-Picolin bestätigte jenen hohen Wert. Unseres Wissens ist der einzige Fall, wo im Gaszustand $P_A \sim P_E$ ($\sim 6{\cdot}2$) gefunden worden ist, der des HCN[2]). Entsprechende Messungen in benzolischer Lösung[3]) ergaben ebenfalls nahezu gleiche Werte. Kürzlich hat FAIRBROTHER[4]) für Ortho- und Metanitrobenzylchlorid durch Messung der Temperaturkoeffizienten für P_A die Werte $39{\cdot}9$ bzw. $23{\cdot}5$ gefunden, die den P_E-Werten $39{\cdot}2$ bzw. $39{\cdot}5$ entsprechen. Er hält diese hohen Werte jedoch nicht für reell, sondern schreibt sie anderen Ursachen zu. Indessen kann ein hoher Wert für P_A leicht erklärt werden: Nach VAN VLECK[5]) beträgt der Beitrag einer ultraroten Eigenschwingung zur gesamten induzierten Polarisation: $\frac{N e_{\text{eff.}}^2}{9\pi m_{\text{eff.}} \nu^2}$, wobei N die AVOGADROsche Konstante, $e_{\text{eff.}}$ die effektive Ladung und $m_{\text{eff.}}$ die effektive Masse der Kerne und ν die Frequenz darstellt. Der Wert dieses Ausdruckes beträgt im allgemeinen nur 10 bis 15% des Wertes des entsprechenden Ausdruckes für den Beitrag einer Elektroneneigenfrequenz (hauptsächlich wegen des hohen Wertes von $m_{\text{eff.}}$, der 10^3 bis 10^4mal so gross ist wie für ein Elektron). Wenn aber der Wert von ν für die Kernschwingung aussergewöhnlich klein ist — etwa so, dass er einer Wellenlänge von 50 oder 100 μ entspricht — dann wird die auf dieser Schwingung beruhende Polarisation von derselben Grössenordnung wie die Polarisation infolge der Elektronenschwingungen. Derartig niedrige Schwingungsfrequenzen der Kerne sind leider mit den gewöhnlichen Ultrarotmethoden schwer festzustellen; dagegen können sie in den RAMAN-Spektren beobachtet werden. In der einzigen Literaturangabe über das RAMAN-Spektrum

[1]) C. P. SMYTH, J. chem. Phys. **1**, 248. 1933. [2]) H. BRAUNE und TH. ASCHE, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 18. 1931. [3]) O. WERNER, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 371. 1929. H. LÜTGERT, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 27. 1931. [4]) F. FAIRBROTHER, Pr. Roy. Soc. **142**, 173. 1933. [5]) VAN VLECK, "Electric and magnetic susceptibilities". Oxford 1932.

von α-Picolin[1]) wird eine Linie bei 86 cm^{-1} ($\lambda = 116\,\mu$) vermerkt. Wir vermuten, dass diese niedrige Schwingungsfrequenz mit der charakteristischen Beweglichkeit des Methylwasserstoffatoms im α-Picolin zusammenhängt, die nach TSCHITSCHIBABIN und BENEWOLENSKAYA[2]) in der tautomeren Form  direkt reagieren kann.

Auch die Atompolarisation von Pyridin ist gross; sie beträgt etwa 35% von P_E. Da der entsprechende Wert für das analoge nichtpolare Benzol viel kleiner ist, so ist es von Interesse zu wissen, ob und wieweit der Wert für Pyridin mit dessen Polarität in Beziehung steht. — Andererseits sind die beträchtlich niedrigeren P_A-Werte für Chinolin und Isochinolin sehr befriedigend und vielleicht mit den festen Doppelbindungen im Pyridinkern in Zusammenhang zu bringen. — Für Piperidin ist P_A ebenfalls klein.

b) Dipolmoment und Molekularstruktur. Die korrekte Deutung der für das Dipolmoment gefundenen Werte hängt weitgehend von der genauen Kenntnis der vektoriellen Momente der verschiedenen Atombindungen und ihren gegenseitigen Induktionseffekten ab. In zahlreichen Fällen erhält man gewöhnlich schon eine gute Annäherung, wenn man nur die Bindungsmomente in Betracht zieht. Derartige Momente sind zuerst von EUCKEN und MEYER[3]) abgeleitet worden; die daraus für andere Moleküle berechneten Momente zeigten in den meisten Fällen gute Übereinstimmung mit den beobachteten Werten; wenn merkliche Abweichungen auftraten, dann konnten sie stets auf feinere Einzelheiten der Molekularstruktur zurückgeführt werden.

Die für Pyridin allgemein angenommene Struktur ist die von KRÖNER und DEWAR vorgeschlagene, bei der die fünf Kohlenstoffatome und das dreiwertige Stickstoffatom in den Ecken eines regulären ebenen Sechseckes sitzen und abwechselnd durch einfache und Doppelbindungen in dynamischem Isosterismus gebunden sind. Auf Grund dieses Bildes kann man das Moment des Pyridins berechnen, wenn man annimmt, dass die $C-H$-Bindung wie im Benzol das Moment Null besitzt[4]) und die Momente von $C-N$ und $C=N$ gleich 1·3 bzw.

[1]) OKUBO HAMADA, Sci. Rep. Tohoku **18**, 601. 1928. [2]) A. E. TSCHITSCHIBABIN und S. W. BENEWOLENSKAYA, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 547. 1928. [3]) A. EUCKEN und L. MEYER, Physikal. Z. **30**, 397. 1929. [4]) I. M. A. BRUYNE, R. M. DAVIS und P. M. GROSS, Physikal. Z. **33**, 719. 1932.

2·6 sind[1]), wobei die negativen Pole gegen das Stickstoffatom gerichtet sind (alle Momente werden in Vielfachen von 10^{-18} e.s.E. angegeben; ihre Richtungen werden durch Pfeile dargestellt, deren Spitzen nach dem negativen Pole zeigen). Da diese beiden Bindungsmomente m_1 und m_2 (vgl. Fig. 4) im Pyridinring um 120° gegeneinander geneigt sind, so beträgt ihre Resultierende

$$\mu = \sqrt{m_1^2 + m_2^2 + 2 m_1 m_2 \cos 120^\circ} = 2{\cdot}25;$$

sie bildet mit der $C = N$-Bindung einen Winkel von 30°. Der berechnete Wert stimmt recht gut mit dem gefundenen Wert $2{\cdot}26 \pm 0{\cdot}01$ überein. Jedoch hat die Achse des Momentes nicht, wie gewöhnlich

Fig. 4.

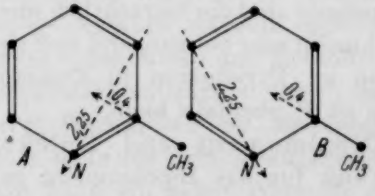


Fig. 5.

angenommen wird[2]), die Richtung der $C = N$-Bindung im Sechseck. Die wirkliche Orientierung (senkrecht zur $C-N$-Bindung) scheint auch in besserem Einklange mit der von H. A. Stuart und H. Volkmann (loc. cit.) berechneten optischen Anisotropie des Pyridinmoleküls zu sein; diese Forscher fanden, dass die Polarisierbarkeit längs der Achse des Momentes kleiner ist als unter einem rechten Winkel hierzu, in der Ebene des Ringes. Eine theoretische Berechnung der Polarisierbarkeiten des Pyridinringes, auf Grund der ähnlichen Rechnungen bei Benzol, haben wir derzeit in Arbeit.

Das Moment von α-Picolin kann ganz analog berechnet werden, wenn man noch den üblichen Wert 0·4 für das Moment der Methylgruppe hinzunimmt. Bei α-Picolin gibt es aber zwei verschiedene Isomere; bei dem einen (A in Fig. 5) ist das mit der Methylgruppe verbundene Kohlenstoffatom durch eine Doppelbindung an das Stickstoffatom gebunden, während bei dem anderen (B) an dieser Stelle eine einfache Bindung vorliegt. Diese beiden Formen müssen in einem Kekuléschen dynamischen Isosterimus stehen, da keine von ihnen

[1]) D. L. Hammick, R. C. A. New, N. V. Sidgwick und L. E. Sutton, J. chem. Soc. London **1930**, 1876. [2]) A. E. van Arkel, Rec. Trav. chim. **52**, 733. 1933. H. A. Stuart und H. Volkmann, Z. Physik **80**, 107. 1933.

als chemische Einheit abgetrennt werden kann. Das für das Isomer *A* berechnete Moment beträgt 2·29 und das für *B* 1·92. Keiner dieser Werte stimmt mit dem experimentellen Wert $1{\cdot}72 \pm 0{\cdot}01$ überein. Wenn man aber jene beiden Momente vektoriell addiert und die Resultierende halbiert (da die beiden Vektoren nur abwechselnd entstehen), dann erhält man den Endwert 1·78, der nun tatsächlich mit dem experimentellen Befunde gut übereinstimmt. Dieses mittlere Moment des *α*-Picolins bildet mit der Kohlenstoff—Stickstoff-Verbindungslinie einen Winkel von 11° 7′. — Die Tatsache, dass das beobachtete Moment des Picolins ein Mittelwert aus den Momenten der beiden Isomeren ist, erscheint als direkter experimenteller Beleg für die Kekulésche Theorie. Pauling und Wheland[1]) haben diese Resonanzvorstellung kürzlich durch quantenmechanische Betrachtungen gestützt. — Da nun Pyridin ebenfalls den Kekuléschen Isosterismus zeigt, so sollte sich das Moment des Pyridins aus den Momenten der beiden Isomeren in ähnlicher Weise wie beim Picolin berechnen lassen; das berechnete Moment würde die Richtung der Kohlenstoff—Stickstoff-Verbindungslinie und somit den Wert $2{\cdot}25 \cdot \cos 30° = 1{\cdot}95$ besitzen. Indessen stimmt weder jene Richtung noch dieser Betrag mit der Beobachtung überein. Da die Symmetrie des Pyridinkernes um die Momentenachse jedes Isomers sich nur wenig von der wahren Symmetrie des Pyridinkernes um die Kohlenstoff—Stickstoff-Verbindungslinie unterscheidet, so stellt sich wahrscheinlich das Moment nicht nach der letzterwähnten Richtung ein. Ein solches Verhalten würde mit Mullikens Ansicht im Einklang sein, dass „die vollständige Wellenfunktion für ein Molekül mit festen Kernen auf eine von gewissen Typen beschränkt ist, die von der Symmetrie des Kernskelettes abhängen“[2]).

Für die Momente der beiden Kekuléschen Isomeren von *β*-Picolin ergeben sich die Werte 2·61 und 2·29; aus ihnen erhält man eine mittlere Resultante im Betrage von 2·18, die um 8° 48′ gegen die Kohlenstoff—Stickstoff-Verbindungslinie geneigt ist. Experimentell ergab sich der etwas höhere Wert $2{\cdot}30 \pm 0{\cdot}01$. — Obwohl das Moment von *γ*-Picolin experimentell bisher nicht bestimmt worden ist, haben wir es analog wie oben berechnet und dafür den Wert 2·35 gefunden, der nur wenig höher als der für *β*-Picolin ist. Diese an-

[1]) L. Pauling und G. W. Wheland, J. chem. Phys. **1**, 362. 1933. [2]) R. S. Mulliken, Physic. Rev. **43**, 279. 1933.

genäherte Gleichheit der Momente von β- und γ-Picolin ist nach ihren nahe beieinander liegenden Siedepunkten und anderen physikalischen Eigenschaften zu erwarten. VAN ARKEL (loc. cit.) hat kürzlich die Momente dieser beiden Picoline aus ihren Siedepunkten zu 2·2 bzw. 2·4 berechnet, in guter Übereinstimmung mit den von uns auf Grund anderer Überlegungen berechneten Werten.

Das ähnlich berechnete Moment des Collidins ergibt sich als Resultante aus fünf Momentenvektoren; es hat die Richtung der molekularen Symmetrieachse und den Wert 1·95. Beobachtet wurde $1{\cdot}93 \pm 0{\cdot}01$.

Piperidin kann als sekundäres aliphatisches Amin mit einer geschlossenen Kohlenstoffkette angesehen werden. Dann ergibt sich aus dem bekannten Verlauf der Momente in einer homologen Reihe, dass das Moment von Piperidin mit demjenigen von Diäthylamin: 1·20[2]) übereinstimmen sollte. Tatsächlich fanden wir $1{\cdot}17 \pm 0{\cdot}02$. — Aus ähnlichen Gründen ist das Moment von *N*-Methylpiperidin: $0{\cdot}91 \pm 0{\cdot}01$ nahezu identisch mit dem von Triäthylamin: 0·90[1]).

Um das Moment von Propylidenäthylamin berechnen zu können, müssen die Werte für die Bindungsmomente $C-N$ und $C=N$ aus entsprechenden Messungen an aliphatischen Verbindungen entnommen werden. Wenn man von dem obigen Werte 0·90 für Triäthylamin ausgeht, so findet man für jene Bindungsmomente in erster Näherung die Werte 0·9 bzw. 1·8. Hiermit und mit einem Winkel von 125° zwischen den Momenten, wie man ihn am Äthylen-Kohlenstoffatom findet, berechnet sich für Propylidenäthylamin ein Moment von 1·48, in naher Übereinstimmung mit dem beobachteten Werte $1{\cdot}51 \pm 0{\cdot}01$.

Die Momente der drei Verbindungen Chinolin, Isochinolin und Chinaldin bilden eine interessante Reihe, insofern als Chinolin ein merklich kleineres, Isochinolin ein höheres Moment als Pyridin und Chinaldin ein höheres Moment als α-Picolin zeigt. Man kann daher nicht sagen, dass der Einfluss des Benzolringes auf den Pyridinkern zu vernachlässigen sei. Nun kann Chinolin in jeder der drei Formen A, B und C oder in einem Zustand der Resonanz zwischen diesen existieren, wie kürzlich von PAULING und SHERMAN[2]) gezeigt worden ist:

[1]) J. M. FOGELBERG und J. W. WILLIAMS, Physikal. Z. **32**, 27. 1931.

[2]) L. PAULING und J. SHERMAN, J. chem. Phys. **1**, 606. 1933.

A B C

Dasselbe trifft für Isochinolin zu. Zur Berechnung der Momente ist es notwendig, jenen Einfluss des Benzolringes zahlenmässig zu kennen. Umgekehrt kann man auch diesen Betrag aus einem der drei gemessenen Momente ableiten; wenn man dann den so gefundenen Wert auf die beiden anderen Fälle anwendet, so sollten die berechneten und beobachteten Momente jeweils miteinander übereinstimmen. Auf Grund der Symmetriebedingungen kann jener Einfluss durch

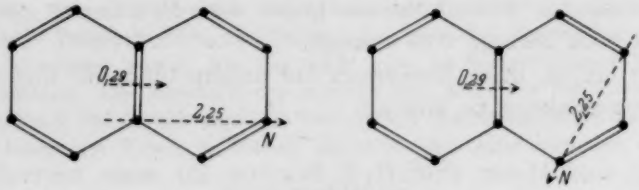


Fig. 6.

einen Vektor dargestellt werden, der rechtwinkelig zur Brückenbindung steht. Die einzige Berechnungsweise, die vernünftig und mit allen drei Messungen im Einklang zu sein schien, musste sich auf die Annahme gründen, dass in unsubstituiertem Chinolin und Isochinolin die Resonanz zwischen den Formen A und B vorliegt, wo die Doppelbindungen im Pyridinring ihre Lage fest beibehalten, während in den substituierten Verbindungen die Resonanz zwischen den Formen A und C statthat, so dass die Doppelbindungen im Benzolring fixiert bleiben. Abgesehen von dem Belege, den die Methoden der Chinolin- und Isochinolinsynthese liefern, wird jene Annahme auch durch die Tatsache gestützt, dass in unsubstituierten Molekülen gerade der Benzolkern, in substituierten Molekülen dagegen der Pyridinring eine aromatische Stabilität zeigt. — In Isochinolin sollte der Momentenvektor des Pyridinringes rechtwinkelig zur Brückenbindung und damit parallel zu dem Vektor stehen, der den Einfluss des Benzolringes darstellt (vgl. Fig. 6). Nun beträgt das beobachtete Moment von Isochinolin 2·54 und der berechnete Wert des Pyridinvektors 2·25. Somit lässt sich der Benzoleinfluss durch einen Vektor darstellen, der

die Grösse 0·29 hat und gegen den Pyridinring gerichtet ist. Nimmt man diesen Wert auch für Chinolin an und setzt man die beiden Momente in Fig. 6 in der üblichen Weise zusammen, so resultiert für Chinolin ein theoretisches Moment vom Betrage 2·12. Der experimentelle Wert ist $2{\cdot}16 \pm 0{\cdot}01$. — Chinaldin kann man als aus einem α-Picolinmolekül und einem Benzolmolekül zusammengesetzt annehmen. Wie oben gezeigt, ist das für α-Picolin resultierende Moment unter einem Winkel von 11° 7′ gegen die Kohlenstoff—Stickstoff-Verbindungslinie geneigt und vom Betrage 1·78. Verknüpft man dieses Moment nun mit dem Vektor 0·29, der den Benzoleinfluss darstellt, so erhält man für das Moment von Chinaldin den theoretischen Wert 1·86. Der experimentelle Wert beträgt nach Tabelle 3 $1{\cdot}86 \pm 0{\cdot}01$. Somit sind alle drei beobachteten Momente mit der Annahme in Einklang, dass der Benzolring ein gegen den Pyridinring gerichtetes Moment vom Betrage 0·29 erzeugt.

Wir hoffen, diese Messungen auf andere Chinolin- und Pyridinderivate ausdehnen zu können.

Wir sind Herrn Prof. H. E. Watson für seine wertvolle Hilfe und Anregungen bei der Durchführung der Arbeit und Herrn Dr. K. N. Menon für seine Hilfe bei der Herstellung und Reinigung der Chemikalien zu grossem Danke verpflichtet.

Zur Photolyse der Silberhalogenide.

Von

P. Feldmann und A. Stern.

(Eingegangen am 24. 2. 34.)

Mit einer im Falle der Photolyse von Silberchlorid früher[1]) ausgearbeiteten und bei 365 mμ angewandten Methode wird die Quantenausbeute für Silberchlorid bei 313 mμ sowie für Silberbromid bestimmt. Die Quantenausbeute für gefälltes *AgCl* bei 313 mμ bei Anwesenheit von Nitrit als Halogenacceptor wird zu etwa 1·0 gefunden, während sich bei der Photolyse von kristallisiertem *AgCl* bei An- und Abwesenheit von Nitrit Werte zwischen 0·13 und 0·20 ergeben. Für gefälltes *AgBr* ergibt sich in Gegenwart von Natriumnitrit bei 365 mμ und 436 mμ der Wert von etwa 1·0, bei 365 mμ ohne Nitrit für gefällte, als auch mit Nitrit für aus Ammoniak kristallisierte Präparate etwa 0·4. Eine Diskussion des Zersetzungsgrades der benutzten *AgBr*-Präparate führt zum Schluss, dass diese bei einigen Versuchen nur so schwach zersetzt waren, wie das *AgBr* einer hochempfindlichen Platte bei einer Belichtung, die innerhalb des ansteigenden Astes der Schwärzungskurve liegt. Die von J. Plotnikow gegen die Verwendung von Natriumnitrit als Halogenacceptor erhobenen Einwände werden als nicht stichhaltig befunden.

Zeichenerklärung.

G = Menge des Silberhalogenids in g.
ΔN = Zahl der gebildeten Halogenionen.
ΔQ = Zahl der eingestrahlten Quanten.
$\varphi = \frac{\Delta N}{\Delta Q}$ = Quantenausbeute.

1. Einleitung.

In zwei früheren Mitteilungen[1]) wurde eine Methode beschrieben, die die Photolyse von Silberchlorid mittels Potentialmessungen zu verfolgen erlaubt. Das Prinzip ist folgendes. Silberchlorid-Niederschläge werden unter Wasser ohne oder mit Natriumnitrit als Chloracceptor belichtet. Infolge der Zersetzung des Silberchlorids werden Chlorionen gebildet, die das Potential einer Silberelektrode ändern, welche in die über dem Silberchlorid befindliche, stets an Silberchlorid gesättigte Lösung eintaucht. Hierdurch ist eine empfindliche potentiometrische Bestimmung der entstandenen Chlorionen möglich. Da die Anordnung so getroffen war, dass die gesamte einfallende Strahlung, deren Energie mit einer geeichten Thermosäule gemessen werden

[1]) P. Feldmann, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 449. 1931. P. Feldmann und A. Stern, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 467. 1931; weiterhin als 1. und 2. Mitteilung zitiert.

konnte, im Silberchlorid absorbiert wurde, war auch die absorbierte Lichtenergie bekannt. Bei bekannter Wellenlänge war somit die Berechnung der Quantenausbeute möglich. Wegen Einzelheiten kann auf die früheren Arbeiten verwiesen werden, da die in folgendem beschriebenen Versuche mit der gleichen Anordnung ausgeführt wurden, ausser dass Belichtungsgefäss und Rührer statt aus Uviolglas aus Quarz gefertigt waren.

2. Photolyse des Silberchlorids.

a) Darstellung der Präparate.

Die gefällten Präparate wurden auf die früher beschriebene Weise[1]) erhalten, durch gleichzeitiges Eintropfen von 1 norm. KCl und 1 norm. $AgNO_3$-Lösungen in etwa 500 cm³ Wasser unter Beobachtung des Potentials einer eintauchenden Silberelektrode.

Zur Darstellung der kristallisierten Präparate wurden die gefällten, nach kräftigem Waschen, in 25%igem Ammoniak (für Analyse) in einer Stöpselflasche durch Schütteln gelöst. Die filtrierte Lösung wurde in einen 5 Liter Stutzen mit Wasser gegossen, und die ausgefallenen Silberchloridkriställchen wurden nach längerem Stehen abfiltriert und zuerst mit gewöhnlichem, dann mit Leitfähigkeitswasser so lange gewaschen, bis keine Spur von Ammoniak mehr nachzuweisen war. Die so erhaltenen Präparate wurden bis zur Messung in einer Flasche unter Leitfähigkeitswasser aufbewahrt. Selbstverständlich müssen alle diese Arbeiten im Dunkelkammerlicht ausgeführt werden.

b) Messungen bei 365 mμ.

Von den in Tabelle 1 angeführten Messungen an kristallisiertem $AgCl$ wurde im Versuch 4 und 5 das Präparat in mehreren aufeinander folgenden Intervallen belichtet. Es sind die jeweils seit Beginn insgesamt eingestrahlten Quanten bzw. gebildeten Chlorionen angegeben.

Tabelle 1. Photolyse von kristallisiertem Silberchlorid bei 365 mμ. Versuch 1 bis 4 mit Natriumnitrit 0·5 Millimol/Liter. Versuch 5 ohne Nitrit.

Nr.	G	$\Delta Q \cdot 10^{-17}$	$\Delta N \cdot 10^{-17}$	q
1.	70	25·6	3·4	0·13
2.	56	97·3	15·1	0·16
3.	14	30·8	6·0	0·19
4.	21	16·0	1·9	0·12
		40·0	5·2	0·13
		159·0	31·6	0·20
5.	21	23·3	3·1	0·13
		47·0	7·1	0·15

[1]) 1. Mitteilung S. 455.

Während der Belichtung dieser kristallisierten Präparate kam es vor — das analoge Verhalten des gefällten *AgCl* wurde früher[1]) ausführlich beschrieben —, dass sich das Potential in unregelmässiger Weise änderte, und zwar zuweilen in einer Richtung, die dem Entstehen von *Ag*- statt von *Cl*-Ionen entspricht. Brach man die Belichtung ab, so änderte sich das Potential noch längere Zeit und zwar so, als ob nach der Belichtung noch *Cl*-Ionen entstehen würden[2]).

Während nun bei gefälltem *AgCl* der Effekt in Gegenwart von $NaNO_2$ als Chloracceptor nicht beobachtet wurde, tritt er bei kristallisiertem *AgCl* auch bei Gegenwart von Nitrit auf. Dies hatte zur Folge, dass zur Bestimmung der entstehenden *Cl*-Ionen die Belichtung unterbrochen und die Konstanz des Potentials abgewartet werden musste. Hierdurch wird die Genauigkeit der Messungen beeinträchtigt. Wir schätzen den Fehler bei der Bestimmung der Zahl der *Cl*-Ionen auf maximal $\pm 0{\cdot}5 \cdot 10^{-17}$.

Die Quantenausbeuten (Tabelle 1) liegen um 0·15 und sind von der An- bzw. Abwesenheit von Nitrit unabhängig, im Gegensatz zu gefälltem *AgCl*, wo sie bei Gegenwart von Nitrit etwa 1, ohne Nitrit etwa 0·5 betragen, also wesentlich höher waren. Die φ-Werte zeigen in Tabelle 1 mit fortschreitender Zersetzung einen die Versuchsfehler überschreitenden Anstieg, d. h. durch die Zerstörung der Kristalle während der Belichtung nähert sich ihr Verhalten etwas dem der gefällten Präparate.

c) Messungen bei 313 mμ.

Bei den Messungen der Tabelle 2 an gefälltem *AgCl* diente als Filter für das Licht einer *Hg*-Lampe eine Lösung von 0·0243 g K_2CrO_4 und 0·00188 g Nitrosodimethylanilin in 100 cm^3 Wasser[3]) (Schichtdicke 2 cm). Zur Absorption geringer Spuren anderer Wellenlängen als 313 mμ wurde noch eine Nickeloxydscheibe (1 mm) und gesättigte $CuSO_4$-Lösung (1 cm) vorgegeben. Man erhält so, wie die spektrographische Prüfung ergab, praktisch monochromatisches Licht von der Wellenlänge 313 mμ.

Die Lichtintensität betrug nur etwa $5 \cdot 10^{15}$ Quanten pro Minute (bei 365 mμ war sie etwa 10^{17} Quanten pro Minute). Infolge der

[1]) Vgl. 2. Mitteilung (S. 472), wo wir den Effekt als Löslichkeitserhöhung des *AgCl* während der Belichtung zu deuten versucht haben. [2]) Dass jedoch der *AgCl*-Niederschlag nach der Belichtung kein Chlor mehr abgibt, ist loc. cit. S. 473 gezeigt worden. [3]) Chr. Winther, Z. Elektrochem. **19**, 394. 1913.

langen Dauer der Versuche und der doch relativ geringen Chlorionenbildung ist die Genauigkeit nur auf $\pm 20\,\%$ zu schätzen.

Die Quantenausbeute φ beträgt (Tabelle 2) innerhalb der Versuchsfehler eins. Messungen ohne Nitrit oder mit kristallisiertem $AgCl$ wurden bei dieser Wellenlänge nicht vorgenommen.

Tabelle 2. Photolyse von gefälltem Silberchlorid bei 313 mμ mit Nitrit 0·5 Millimol/Liter.

Nr.	G	$\Delta Q \cdot 10^{-17}$	$\Delta N \cdot 10^{-17}$	φ
1.	7	1·2	1·3	1·1
		4·0	4·1	1·0
2.	7	7·4	6·9	0·9

3. Zur Photolyse von Silberbromid.

Beim Versuch, die bei $AgCl$ angewandte Methode zur Messung von Quantenausbeuten auf $AgBr$ zu übertragen, zeigten sich unerwartete Schwierigkeiten. Gibt man nämlich zu einer $AgBr$-Suspension, die konstantes Potential zeigt, $AgNO_3$-Lösung zu, so beobachtet man, dass der unmittelbar nach dem Zusatz auftretende Potentialsprung wieder zurückgeht und erst nach langer Zeit, oft erst nach Stunden, einen konstanten Wert erreicht. Die Durchführung potentiometrischer Messungen ist unter solchen Bedingungen mit der von uns angestrebten Genauigkeit nicht möglich.

Als Grund vermuteten wir, dass bei Zugabe der $AgNO_3$-Lösung, die infolge des Überschreitens des Löslichkeitsproduktes auftretende Übersättigung nur langsam durch die vorhandenen Kristallisationskeime aufgehoben wird. Um die Oberfläche möglichst zu vergrössern, wurden deshalb grosse Mengen $AgBr$ von 50 bis 100 g angewandt und in der Tat erfolgte dann die Potentialeinstellung viel rascher, so dass Messungen möglich wurden, wenn sie sich auch dann noch wesentlich mühevoller gestalteten als beim Silberchlorid. Häufig trat plötzlich Inkonstanz des Potentials ein, worauf die Versuche abgebrochen und mit neuen $AgBr$-Präparaten wiederholt wurden. Es wurden nur solche Versuche verwertet, bei denen das Potential vor und nach dem Versuch gut konstant war.

a) Darstellung der Präparate.

Die gefällten $AgBr$-Präparate wurden in genau der gleichen Weise dargestellt wie unter 2, a für gefälltes $AgCl$ beschrieben. Das Potential der in die stark gerührte Suspension eintauchenden Silberelektrode entsprach stets sehr nahe dem Äqui-

valenzpunkt. Das ausgefällte *AgBr* wurde zur Entfernung von Kaliumnitrat mit Leitfähigkeitswasser gründlich gewaschen.

Um kristallisierte Präparate zu erhalten, wurde von dem gefällten *AgBr* so viel in eine 5-Liter-Flasche mit 25%igem Ammoniak gegeben, bis sich nach längerem Schütteln nichts mehr löste und ein Bodenkörper zurückblieb. Die abfiltrierte Lösung wurde in 10 Liter Wasser gegossen. Der dabei nach längerem Stehen sich bildende kristallisierte Niederschlag wurde abfiltriert, gut gewaschen, bis sicher aller Ammoniak entfernt war und dann unter Leitfähigkeitswasser aufbewahrt.

b) Messungen bei 365 mμ.

Wie Tabelle 3 zeigt, ist bei gefälltem *AgBr* bei Gegenwart von Nitrit als Bromacceptor die Quantenausbeute innerhalb der Versuchsfehler (10%) gleich 1. Bei Abwesenheit von Nitrit (Versuch 4 und 5) beträgt die Ausbeute nur etwa 0·4. Diese Analogie zum Verhalten von *AgCl* erstreckt sich ferner darauf, dass auch bei *AgBr* bei Fehlen von Nitrit der „Löslichkeitseffekt" (vgl. 2, b) auftrat. Die Einstellung konstanten Potentials nach Abbrechen der Belichtung dauert bei den

Tabelle 3. Photolyse von gefälltem (bis auf Versuch 6) Silberbromid bei 365 mμ. Bis auf Versuch 4 und 5 mit Natriumnitrit 0·5 Millimol/Liter.

Nr.	G	$\Delta Q \cdot 10^{-17}$	$\Delta N \cdot 10^{-17}$	φ
1.	56	2·0	1·0	0·5
		10·0	8·3	0·83
		21·0	19·8	0·94
		35·0	36·0	1·03
		48·4	51·5	1·06
2.	56	2·6	2·8	1·07
		6·2	6·5	1·05
		9·7	10·9	1·12
		13·2	14·5	1·10
		18·5	20·1	1·09
		31·9	34·4	1·08
		34·6	37·2	1·07
3.	66	3·2	3·0	0·94
		6·3	6·4	1·02
		11·1	10·9	0·98
		15·0	14·6	0·97
		19·0	18·8	0·99
		31·6	31·1	0·98
		34·0	33·6	0·99
4.	75	47·9	17·8	0·37
5.	75	39·2	17·6	0·45
6.	94	15·7	6·0	0·39
	(krist. Präparat)	31·4	12·8	0·41
		47·1	19·6	0·42

Versuchen am *AgBr* etwa 2 Stunden, wodurch die Versuchsfehler bis zu 20% betragen können.

Wie Versuch 6 zeigt, beträgt bei kristallisiertem *AgBr* in Gegenwart von Nitrit die Quantenausbeute 0·41, ist also wesentlich kleiner als für gefällte Präparate, was wiederum analog dem Verhalten von *AgCl* ist. Der Unterschied ist bei letzterem grösser (1 gegen 0·15 bis 0·2), doch ist zu bedenken, dass die Resultate nicht ohne weiteres vergleichbar sind, da z. B. die Kristallgrösse verschieden war.

c) Messungen bei 436 mμ.

Als Filter für das Licht der *Hg*-Lampe wurde die von WINTHER (loc. cit.) angegebene Lösung verwendet, welche 0·0075 g Rhodin B (Höchst), 2 g Chininsulfat und 6 cm^3 1 norm. Schwefelsäure in 100 cm^3 Wasser enthält. Schichtdicke 2 cm. Davor wurde noch eine zweite Küvette (1 cm) mit gesättigter $CuSO_4$-Lösung gestellt. Das durchgehende Licht ist praktisch monochromatisch von der Wellenlänge 436 mμ, was spektrographisch geprüft wurde.

Für die Quantenausbeute ergaben sich bei Gegenwart von Nitrit (vgl. Tabelle 4) innerhalb der Versuchsfehler von 10% Werte die nahe an 1 sind. Weitere Versuche mit *AgBr* z. B. ohne Nitrit bei 436 mμ und bei 313 mμ wurden nicht ausgeführt, da die Messungen der Quantenausbeute bei der Photolyse von Silberbromid sehr schwierig auszuführen und mit grossem Zeitaufwand verbunden sind.

Tabelle 4. Photolyse von gefälltem Silberbromid bei 436 mμ mit Natriumnitrit 0·5 Millimol/Liter.

Nr.	G	$\Delta Q \cdot 10^{-17}$	$\Delta N \cdot 10^{-17}$	φ
1.	60	5·4	4·7	0·87
		7·2	6·3	0·88
		15·2	13·7	0·90
2.	60	2·2	2·1	0·96
		8·1	7·8	0·96
		13·3	12·2	0·92
		19·9	18·1	0·91
		27·3	24·8	0·91
		34·7	31·4	0·91
		40·6	36·8	0·91
		45·0	42·2	0·94
3.	66	2·8	2·7	0·96
		6·5	6·6	1·01
		12·0	11·5	0·95
		21·4	20·0	0·94
		23·2	21·8	0·94

4. Zersetzungsgrad des Silberhalogenids.

Um unsere Resultate mit denen anderer Autoren vergleichen zu können und insbesondere um einen Anhaltspunkt darüber zu erhalten, inwieweit die bei unseren Messungen bestehenden Verhältnisse hinsichtlich des Zersetzungsgrades und der Grösse der $AgBr$-Teilchen mit denen vergleichbar sind, welche bei der Erzeugung des latenten Bildes in der photographischen Platte vorliegen, sei, wie dies schon von R. Hilsch und R. W. Pohl (loc. cit.) getan wurde, der Quotient der Zahl N_{AgBr} der insgesamt vorhandenen $AgBr$-Moleküle zur Zahl ΔQ der absorbierten Quanten in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5. Vergleich der absorbierten Quanten ΔQ mit der Zahl N_{AgBr} der vorhandenen Moleküle des Silberhalogenids.

Präparat	Wellenlänge des Lichts in mμ	$\frac{N_{AgBr}}{\Delta Q}$	φ	Autor
Photographische Platte:				
Schwelle	436	10^{11}	—	Meidinger[1])
Dichte 1·5	436	$2 \cdot 10^{7}$		
Beginn der Solarisation	436	$2 \cdot 10^{5}$		
Photographische Platte	436	$5 \cdot 10^{3}$	etwa 1	Eggert und Noddack[2])
$AgBr$ kristallisiert	475	$4 \cdot 10^{7}$	etwa 1	Hilsch und Pohl[3])
$AgCl$ „	405			
$AgBr$ gefällt, unter $NaNO_2$-Lösung	436	10^{6}	1	diese Arbeit
$AgBr$ kristallisiert	365	$2 \cdot 10^{5}$	0·4	diese Arbeit

Es wurden dabei nur Messungen berücksichtigt, bei denen die Absorption im Silberhalogenid grössenordnungsgemäss homogen war; denn nur dann hat die Bildung des angegebenen Quotienten einen Sinn. So wurde bei den Versuchen von Kieser und Mutter[4]) $AgBr$

[1]) M. Meidinger, in A. Hay, Handbuch der wiss. und angew. Photogr. Bd. 5, S. 264. 1932. [2]) J. Eggert und W. Noddack, Ber. Berl. Akad. **1921**, 631; **1923**, 116. Z. Physik **20**, 299. 1923. [3]) R. Hilsch und R. W. Pohl, Z. Physik **64**, 612. 1930. [4]) H. Kieser, Z. wiss. Phot. **26**, 1. 1928. E. Mutter, Z. wiss. Phot. **26**, 193. 1929.

in Schichten von mehreren Millimetern Dicke verwendet, wovon wegen der starken Absorption ($\lambda = 436\ m\mu$, $k = 21\ mm^{-1}$) nur ein an der Oberfläche liegender Teil zur Belichtung gelangte. Wenn somit in der gesamten Menge des $AgBr$ $5 \cdot 10^3$ Moleküle auf 1 hv kamen, so stellt das nur eine obere Grenze dar.

Bei unseren Versuchen liegen die Verhältnisse günstiger, weil infolge der intensiven Rührung die verschiedenen Silberhalogenidteilchen gleichmässig belichtet wurden. Doch kann man von unseren Versuchen, welche die Quantenausbeute 1 ergaben, in dem in Tabelle 5 angegebenen Fall sagen, dass die Absorption innerhalb eines Teilchens einigermassen homogen war. Da die dekadische Absorptionskonstante von $AgBr$ bei $436\ m\mu$ $k = 21\ mm^{-1}$ ist[1]) und der mittlere Radius eines $AgBr$-Teilchen unserer gefällten Präparate zu 0·04 mm bestimmt wurde[2]), bewegt sich die Intensität des Lichtes in einem $AgBr$-Teilchen innerhalb einer Zehnerpotenz[3]).

Unser kristallisiertes Silberbromidpräparat bestand aus blättchenförmigen Kriställchen vom mittleren Radius 5 μ in der Blättchenebene und 1 μ mittlerer Blättchendicke. Die Absorptionskonstante des Silberbromids ist[1]) bei $365\ m\mu$ $260\ mm^{-1}$, d. h. die Schichtdicke 4 μ schwächt auf $^1/_{10}$. Die Absorption ist also in der wahrscheinlicheren Richtung des Lichtdurchtrittes senkrecht zur Blättchenebene weitgehend homogen, aber auch in den weniger wahrscheinlichen Richtungen parallel zu dieser Ebene bleiben die Intensitätsunterschiede im wesentlichen innerhalb einer Zehnerpotenz.

In den zwei in Tabelle 5 angegebenen Fällen liegen unsere Messungen in bezug auf den betrachteten Quotienten innerhalb oder am Ende des ansteigenden Teiles der Schwärzungskurve[4]) einer hochempfindlichen photographischen Platte. Dass die die gemessene Quantenausbeute mit beeinflussenden Acceptoreigenschaften der Gelatine ähnlich gut sind wie die des von uns verwendeten Natriumnitrits, ergibt sich aus den Messungen von Eggert und Noddack, welche Quantenausbeuten von der Grössenordnung von 1 ergaben, obwohl der Zersetzungsgrad noch viel stärker war als bei uns.

---

[1]) R. E. Slade und F. C. Toy, Pr. Roy. Soc. (A) **97**, 181. 1920. [2]) Wegen der Methode vgl. S. 55, Fussnote 2. [3]) Auch in der photographischen Platte bestehen starke Intensitätsunterschiede, da die obersten Kornschichten mehr Licht absorbieren als die tiefer liegenden. [4]) In Wirklichkeit ist das $AgBr$ der photographischen Platte stärker zersetzt als in Tabelle 5 angenommen wurde, weil schon beim Reifungsprozess durch Reduktion Silber entsteht.

Auf Grund der obigen Feststellungen kann man also mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die Quantenausbeute bei der Entstehung des latenten Bildes der photographischen Platte in der Nähe von 1 liegt.

5. Einfluss der Lichtabsorption in der Natriumnitritlösung.

J. PLOTNIKOW[1]) hat die Deutung der Resultate unserer Versuche[2]) angezweifelt. Er glaubt, dass die Lichtabsorption des gelösten Natriumnitrits in Verbindung mit diffuser Streuung, sowie die von ihm vermutete Adsorption des Nitrits am Silberhalogenid bzw. Bildung von festem Silbernitrit, einen erheblichen Einfluss ausüben. Wir möchten dazu folgendes bemerken.

PLOTNIKOW errechnet, dass in der Nitritlösung auf einem Wege, dessen Länge der wirksamen Schichtdicke unseres Gefässes gleich ist, 25% des eintretenden Lichtes absorbiert werden. Dabei wurde jedoch die durchstrahlte Schichtdicke sowie die Konzentration der das Silberchlorid umgebenden Lösung an Natriumnitrit unrichtig in Rechnung gesetzt.

Unser Belichtungsgefäss hatte in den früheren Versuchen einen Durchmesser von 6 cm, in den hier beschriebenen betrug dieser 5 cm. Das Licht trat durch eine Einbuchtung ein (vgl. Mitt. 1, Fig. 1), die bis in die Mitte des Gefässes reichte. Wir haben nachgeprüft, dass auf dem kürzesten Wege kein Licht aus dem Gefäss wieder austritt. Wenn man zunächst die Anwesenheit von Silberchlorid nicht berücksichtigt, kann man somit als obere Grenze der Länge des Lichtweges 3 cm annehmen[3]). Die Natriumnitritlösung wurde durch Zusatz von 5 cm^3 0·01 molarer (vgl. 1. Mitt., S. 459) bzw. 1 cm^3 0·1 molarer (S. 462) Natriumnitritlösung zu 200 cm^3 Wasser[4]) hergestellt, besass also eine Konzentration von $2{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$ bzw. $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter[3]).

Aus diesen Daten ergeben sich mit Hilfe des dekadischen Extinktionskoeffizienten[5]) $\varepsilon = 20{\cdot}8\ cm^{-1}\ (Mol/Liter)^{-1}$ für die Absorption bei

[1]) J. PLOTNIKOW, Photogr. Korr. **67**, 199. 1931. [2]) 1. und 2. Mitteilung. [3]) Anmerkung bei der Korrektur. Laut freundlicher brieflicher Mitteilung an Herrn Prof. K. FAJANS wurde von J. PLOTNIKOW für die Schichtdicke 6 cm, für die Konzentration der beiden Lösungen $0{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$ bzw. $1{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter angenommen. Nach Kenntnisnahme unserer neuen Versuche und der obigen Ausführungen hält Herr Prof. J. PLOTNIKOW seine früher geäusserten Bedenken für behoben. [4]) Das Flüssigkeitsvolumen wurde nicht direkt angeführt, es ergibt sich aber aus den auf S. 453 angegebenen Dimensionen des Gefässes. [5]) K. WEBER vom Laboratorium von J. PLOTNIKOW gibt (Z. Elektrochem. **36**, 29. 1930) für

365 mμ längs des direkten Weges durch die Nitritlösung (wegen der diffusen Streuung siehe weiter unten) 3·4 bzw. 6·7 %, was aber als eine hochgegriffene obere Grenze angesehen werden muss. Denn der Hauptteil des Lichtes wird wegen der Anwesenheit von Silberchlorid (etwa 7 g) auf einem wesentlich kürzeren Wege als die angenommenen 3 cm absorbiert. Das geht sowohl daraus hervor, dass auch die Hälfte der angewandten Menge von Silberchlorid genügt, um alles Licht zu absorbieren, als auch aus der Tatsache, dass die nur 0·5 cm von der Glaswand entfernte Elektrode nicht mehr sichtbar war. Bei 0·5 cm Lichtweg ohne *AgCl* wäre aber die Absorption nur etwa $^1/_6$ der angegebenen[1]).

Um nun den Einfluss der diffusen Streuung bei unseren Versuchen beurteilen zu können, wurde auf folgende Weise das diffuse Reflexionsvermögen des Silberchlorids bei 365 mμ gegen Luft gemessen. Gleich stark beleuchtete praktisch unendlich dicke (2 cm) Schichten von Calciumcarbonat und Silberchlorid wurden photographiert. Um die gleiche Schwärzung auf der Platte zu erhalten, musste das von der Calciumcarbonatschicht reflektierte Licht durch Abblenden etwa auf $^1/_{10}$ abgeschwächt werden. Nimmt man nun das Reflexionsvermögen der Calciumcarbonatschicht zu 1 an, so ergibt sich für das Reflexionsvermögen des Silberchlorids gegen Luft der Wert von 0·1. Gegen Wasser bzw. die Nitritlösung ist das Reflexionsvermögen noch kleiner, da der Brechungsindex gegen diese Medien kleiner ist als gegen Luft.

Bei der Reflexion an zwei *AgCl*-Teilchen sinkt also die Intensität eines Strahles auf weniger als 1 %. Denn dass die *AgCl*-Teilchen

---

$NaNO_2$ 3·02 cm^{-1} (Gewichtsproz.)$^{-1}$ an, woraus sich mit dem Molgewicht 69 die obige Zahl berechnet, in Übereinstimmung mit Messungen von H. v. Halban und J. Eisenbrand an KNO_2-Lösungen (vgl. Z. physikal. Ch. **132**, 425. 1928, Fig. 9).

[1]) Zur Abschätzung einer oberen Grenze der Absorption in der Nitritlösung gelangt man auch durch folgende Überlegung: Da, wie oben gezeigt wird, die diffuse Reflexion am *AgCl* in erster Annäherung vernachlässigt werden kann, darf man für das heterogene System *AgCl*-Nitritlösung die gewöhnliche Absorptionsgleichung $J_d = J_0 \cdot 10^{-kd}$ anwenden. Nun beträgt das aus unserem Gefäss ($d = 3$ cm) etwa austretende Licht sicher weniger als 1 % des eingestrahlten, es gilt also $0{\cdot}01 > 10^{-3k}$, und somit $k > 0{\cdot}66$ cm^{-1}. Der Absorptionskoeffizient der konzentrierteren Nitritlösung beträgt jedoch $k' = 20{\cdot}8 \cdot 5 \cdot 10^{-4} = 0{\cdot}0104$ cm^{-1}, somit gilt: $k' : (k + k') < 0{\cdot}016$, d. h. in der Nitritlösung werden weniger als 1·6 % des Lichtes absorbiert.

unserer Suspension für 365 mμ praktisch unendlich dicke Schichten darstellen, geht daraus hervor, dass die Absorptionskonstante[1]) etwa 100 mm^{-1} beträgt, während der mittlere Durchmesser der *AgCl*-Teilchen zu 0·06 mm bestimmt wurde[2]). Danach wird dieses Licht durch ein *AgCl*-Teilchen praktisch vollständig absorbiert.

Daraus ist zu ersehen, dass wegen des geringen Reflexions- und starken Absorptionsvermögens des *AgCl* bei 365 mμ eine Absorption des Lichtes in der Nitritlösung wegen diffuser Streuung vernachlässigbar und auf unsere Ergebnisse praktisch ohne Einfluss ist. Man kann vielmehr in erster Annäherung so rechnen, als ob das Licht nach Zurücklegung eines geraden Weges in der Lösung auf Silberchlorid auftrifft und dort vollkommen absorbiert wird.

Würde übrigens die Lichtabsorption in der Nitritlösung die Quantenausbeute merklich beeinflussen, so müsste sich eine Abhängigkeit der letzteren von der Konzentration der Lösung geltend machen, denn die Absorption im Nitrit ist, solange sie nicht sehr gross ist, der Konzentration annähernd proportional. Doch hat sich bei einer im Laufe der Versuche oft vorgenommenen Erhöhung der Nitritkonzentration bis auf einen etwa 4fachen Betrag keine ausserhalb der Versuchsfehler von $\pm 5\%$ liegende Änderung der Quantenausbeute ergeben.

Schliesslich sei hervorgehoben, dass die Quantenausbeute bei der Photolyse von Silberbromid in Gegenwart von Natriumnitrit sowohl bei 365 mμ als bei 436 mμ den Wert 1·0 besitzt (vgl. Tabelle 3 und 4). Da nun bei 436 mμ ein Einfluss der Absorption des Nitrits

---

[1]) Für die schätzungsweise Angabe der Absorptionskonstanten sind wir den Herren Prof. Dr. R. W. Pohl und Dr. K. Hecht in Göttingen zu grossem Dank verpflichtet.

[2]) Derselbe wurde auch für die auf S. 52 erwähnte *AgBr*-Fällung wie folgt bestimmt. Durch Sedimentierenlassen auf einer Glasplatte wurde eine gleichmässige Schicht der Präparate hergestellt. Unter dem Mikroskop wurde dann die auf 1 mm^2 liegende Zahl der Körner an 20 verschiedenen Stellen der Glasplatte bestimmt. Es ergab sich so die Gesamtzahl der auf der Glasplatte liegenden Teilchen und nach der Wägung des Halogensilbers auf der Glasplatte, die mittlere Masse eines Teilchens. Hieraus wurde mit Hilfe der Dichte des Silberhalogenids unter Annahme kugelförmiger Körner (diese trifft, wie unter dem Mikroskop festgestellt werden konnte, annähernd zu) der mittlere Korndurchmesser ermittelt. Sollten die Körner nicht, wie dabei angenommen wird, kompakt sondern schwammig sein, so würde es sich bei der angegebenen Grösse um den optisch wirksamen Durchmesser handeln.

überhaupt nicht in Frage kommt[1]), wäre für 365 mμ[2]), bei den unter gleichen Bedingungen ausgeführten Versuchen, ein kleinerer Wert zu erwarten, falls sich hier die Absorption durch das Natriumnitrit geltend machen sollte.

Auch einen anderen eingangs dieses Kapitels erwähnten Einwand von PLOTNIKOW können wir nicht als stichhaltig anerkennen. Silbernitrit kann sich bei unseren Versuchen nicht bilden, da sein Löslichkeitsprodukt bei Gegenwart von festem Silberchlorid und zumeist von einem Überschuss an *Cl*-Ionen wesentlich unterschritten wird. Auch eine Adsorption von Nitritionen ist nach FAJANS und STEINER[3]) wegen der Leichtlöslichkeit des Silbernitrits (PANETH-FAJANSsche Adsorptionsregel) nicht wahrscheinlich. Dies geht auch daraus hervor, dass, wie wir fanden, Nitritzusatz keine Potentialveränderung bedingt, die durch eventuelle Verdrängung von Chlorionen hervorgerufen werden könnte[4]). Die leichte Auswaschbarkeit des Natriumnitrits aus Silberchloridniederschlägen, von der wir uns überzeugen konnten, spricht ebenfalls gegen Adsorption.

6. Schlussfolgerungen.

Aus allem im Kapitel 5 erwähnten geht hervor, dass die Anwesenheit von Natriumnitrit auf die Quantenausbeute bei der Photolyse von Silberchlorid und Silberbromid unter den Bedingungen unserer Versuche keine andere Wirkung ausübt als die eines Halogenacceptors und, dass die Nichtberücksichtigung[5]) eventueller anderer Einflüsse in unseren früheren Arbeiten an den dort gezogenen Schlüssen nichts ändert. Wir können also als Hauptergebnis der drei Mitteilungen feststellen, dass die Quantenausbeute bei der Photolyse von gefällten Präparaten von Silberchlorid und Silberbromid in Gegenwart von Na-

[1]) Herr Dr. E. DOEHLEMANN, dem wir bestens danken, hat für die hier angewandten Konzentrationen unserer Nitritpräparate bei 436 mμ auch bei Schichtdicken von 10 cm keine hier in Betracht kommende Absorption auf spektrographischem Wege feststellen können (vgl. auch H. v. HALBAN und J. EISENBRAND, loc. cit.). [2]) Das Maximum der Absorptionskurve von NO_2^- liegt nach v. HALBAN und EISENBRAND (loc. cit.) nahe bei 365 mμ, so dass die obigen Betrachtungen auch für unsere Messungen bei 313 mμ gelten. [3]) K. FAJANS und W. STEINER, Z. physikal. Ch. **125**, 308. 1927. [4]) 2. Mitteilung, S. 476. [5]) Es wäre richtiger gewesen, diese Fragen schon in den früheren Arbeiten zu diskutieren, in denen wir die Lichtabsorption der Natriumnitritlösung ohne nähere Begründung als vernachlässigbar angenommen haben.

triumnitritlösung als Halogenacceptor zu Beginn der Zersetzung innerhalb der Messfehler eins ist, wobei bei den besten Versuchen (vgl. etwa die 2. Mitt., Tabelle 1) diese Fehler sicher unterhalb von 10% liegen. Bei ungenügender Acceptorwirkung (bei Versuchen unter Wasser) und bei Verwendung von kristallisierten (kompakten) Präparaten findet man, offenbar infolge der Rückreaktion, für die Quantenausbeute zum Teil erheblich geringere Werte.

Wir gestatten uns Herrn Prof. Dr. K. FAJANS für vielfache Anregungen und das unserer Arbeit stets entgegengebrachte liebenswürdige Interesse ergebenst zu danken.

Physikalisch-Chemisches Institut an der Universität München.

Über Ferromagnetismus und Struktur des Eisen (II, III)-oxyds.

Von

Alfons Krause.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 2. 34.)

Es wird für das Eisen (II, III)-oxyd bzw. Ferroferrit eine Konstitutionsformel angegeben, in welcher eigentümliche 2 Eisen—2 Sauerstoffbindungen auftreten, die als charakteristisches Merkmal von ferromagnetischen Eisen—Sauerstoffverbindungen anzusehen sind. Die erwähnte Konstitutionsformel wird auf ihre Richtigkeit geprüft.

Vor einiger Zeit wurde gemeinsam mit J. TULECKI[1]) über die Synthese des Eisen (II, III)-oxyds bzw. Ferroferrits $[Fe^{II}(Fe^{III}O_2)_2]_n$ aus γ-$FeOOH$ und $Fe(OH)_2$ berichtet. Nähere Untersuchungen über den Chemismus der Ferroferritbildung führten zur Aufstellung folgender Konstitutionsformel für das Ferroferrit (ohne die fettgedruckten O-Atome), die besonders dadurch gekennzeichnet ist, dass die Kationenlagen in Auswahl durch Fe^{II} besetzt sind und ferner eigentümliche 2 Eisen—2 Sauerstoffbindungen: $-Fe\begin{matrix}O\\O\end{matrix}Fe-$ auftreten, durch deren Vorhandensein die ferromagnetischen Eigenschaften des Ferroferrits erklärt werden können.

Durch Rotation der beiden O-Atome um die Längsachse kommen die beiden Fe-Atome sich erheblich näher, etwa wie im metallischen Zustand, worauf dann die bekannten Theorien über den Ferromagnetismus des Eisenmetalles anzuwenden sind[2]).

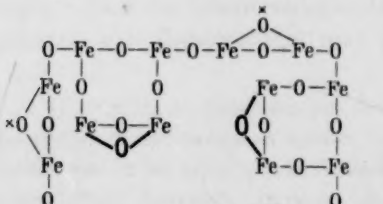


Fig. 1.

Wenn nebenstehende Konstitutionsformel richtig ist, dann müsste nach Oxydation des Ferroferrits,

[1]) A. KRAUSE und J. TULECKI, Z. anorg. Ch. **213**, 292. 1933. [2]) Es ist oft der Versuch gemacht worden, die ferromagnetischen Eigenschaften der Eisen—Sauerstoff-Verbindungen durch direkte Bindung von Eisenatomen zu erklären. Vgl. ST. H. EMMENS, Chem. N. **67**, 42. 1893. W. H. ALBRECHT und E. WEDEKIND, Z. anorg. Ch. **202**, 218. 1931.

durch Aufnahme der vier fettgedruckten *O*-Atome (V), das betreffende γ-Fe_2O_3 noch stärkeren Ferromagnetismus aufweisen. In der Tat haben BAUDISCH und WELO[1]) im Jahre 1925 gezeigt, dass bei dem Übergang von Fe_3O_4 in γ-Fe_2O_3 die maximale Permeabilität μ von 2·93 auf 3·39 zunimmt. Ähnliches fanden übrigens HERROUN und WILSON[2]).

Andererseits müsste bei Reduktion, indem man die fettgedruckten und die angestrichenen (×) *O*-Atome sukzessive entfernt, der Ferromagnetismus abnehmen und schliesslich auf Null sinken. Dabei wird gleichzeitig das Reduktionsprodukt zwar zunehmend Fe^{II}-reicher, ohne dass aber *FeO* entsteht. Derartige Messungen haben HILPERT und BEYER[3]) an *Fe*(II, III)-oxyden mit steigendem *FeO*-Gehalt ausgeführt und gefunden, dass der Ferromagnetismus solchenfalls abnimmt und gleich Null wird, ehe der Fe^{II}-Gehalt des *FeO* erreicht wird. Folgende Figur enthält die Resultate von HILPERT und BEYER in graphischer Darstellung.

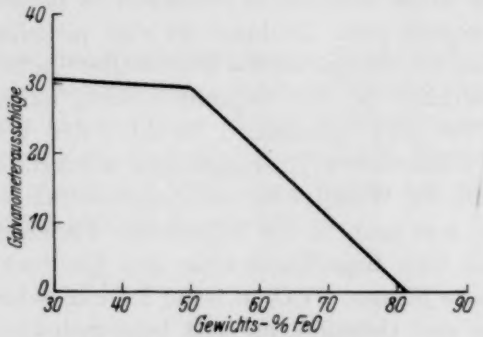


Fig. 2. (HILPERT und BEYER.)

Durch reduktiven Abbau entsteht, wenn man die fettgedruckten und die angestrichenen (×) *O*-Atome entfernt (vgl. Fig. 1), nach Untersuchungen von R. SCHENK und DINGMANN, MATHEWSON und Mitarbeiter, PFEIL, sowie JETTE und FOOTE[4]) kein *FeO*, sondern die Wüstitphase, welcher nach JETTE und FOOTE (loc. cit.) sowie anderen

[1]) O. BAUDISCH und L. H. WELO, Naturw. **13**, 749. 1925; **14**, 1005. 1926. [2]) E. F. HERROUN u. E. WILSON, Pr. phys. Soc. London **41**, 100. 1928. [3]) S. HILPERT und J. BEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1608. 1911. [4]) R. SCHENK und T. DINGMANN, Z. anorg. Ch. **166**. 1927; **171**, 239. 1928. C. H. MATHEWSON, E. SPIRES und W. E. MILLIGAN, Trans. Am. Soc. Steel Treat. **19**, 66. 1931. L. B. PFEIL, J. Iron and Steel Inst. **123**, 237. 1931. E. R. JETTE und F. FOOTE, Am. Inst. of Mining and Metallurgical Engineers, Contr. **7**, 1. 1933. J. chem. Physics **1**, 29. 1933.

Beobachtern das *NaCl*-Gitter zukommt. Dieser Befund stimmt mit der abgebauten Formel[1]) durchaus überein, welche einen Ausschnitt aus einer Gitterfläche vom *NaCl*-Typus darstellt. Dabei wird die betreffende Formel nicht nur dem Ionengitter das *NaCl* gerecht, sondern erklärt auch, dass die Elementarzelle des Wüstits nach den genannten Autoren (JETTE und FOOTE) kleiner ist als beim *FeO*. In der abgebauten Formel sind nämlich neben Fe^{2+}-Ionen auch Fe^{3+}-Ionen vorhanden, deren Ionenradius kleiner ist als der der Fe^{2+}-Ionen.

Das *NaCl*-Gitter wird vollständig, wenn man die Moleküle vom Typus der abgebauten Formel mit gleichen Molekülen oder eventuell auch mit *FeO*-Molekülen verschachtelt, d. h. die Gitterfläche ausfüllt. Bei dieser Verschachtelung würden aber zu viel *O*-Atome bzw. -Ionen im Gitter untergebracht werden müssen, demzufolge — rein schematisch betrachtet — einige *O*-Lagen mehrfach zu besetzen wären, was natürlich nicht möglich ist. Diese überzähligen *O*-Atome werden demnach, da für sie keine bestimmten Gitterpunkte mehr übrig sind, im Gitter frei beweglich sein. Dadurch ist eine modellmässige Veranschaulichung des vagabundierenden Sauerstoffes im Sinne HÜTTIGS[2]) gegeben. Tatsächlich ist der vagabundierende Sauerstoff zur Erklärung der *FeO*- (bzw. Steinsalz-) Struktur der Wüstitphase von GRÖBLER und OBERHOFFER[3]) herangezogen worden. Analytisch betrachtet, enthält die Wüstitphase selbstverständlich zwei- und dreiwertiges Eisen, was auch in der abgebauten Formel zum Ausdruck kommt, so dass man begreiflicherweise den Eindruck hatte, als ob *FeO* beträchtliche Mengen Fe_3O_4 in fester Lösung aufnehmen könnte. Nach GRÖBLER und OBERHOFFER tritt beim reduktiven Abbau des Fe_3O_4 an Stelle des Magnetitgitters das *FeO*-Gitter, wenn der *FeO*-Gehalt mehr als 61 % beträgt. Berechnet man den *FeO*-Gehalt der abgebauten Formel, welche 16 Fe^{II}, 8 Fe^{III} und 28 *O* umfasst, so ergibt sich 64·28 %; ihr Sauerstoffgehalt beläuft sich auf 25·05 %[4]). Die Wüstitphase enthält nach Untersuchungen von SCHENCK, PFEIL sowie JETTE und FOOTE[5]) beim Invarianzpunkt im System *Fe*–*O* 24 bis 23·1 % *O*.

[1]) Die Bezeichnung „abgebaute Formel" entspricht der Formel in Fig. 1 ohne die fettgedruckten und ohne die angestrichenen (×) *O*-Atome. [2]) G. F. HÜTTIG, Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie **18**, 5. 1924. [3]) H. GRÖBLER und P. OBERHOFFER, Stahl u. Eisen **47**, 1987. 1927. Vgl. auch A. SIMON und TH. SCHMIDT, Koll. Z. Ergänz.-Bd. **36**, 76. 1925, in bezug auf das System Fe_2O_3/Fe_3O_4. [4]) *FeO* enthält theoretisch 22·27 % *O*. [5]) JETTE und FOOTE, loc. cit; vgl. ferner ABEGG, Handb. d. anorg. Chem., Bd. 4, 3. Abteilung, Teil II, A, Lief. 2, S. 455ff. 1933.

Bei Oxydation der abgebauten Formel entsteht durch Aufnahme der vier angestrichenen (·) *O*-Atome das Eisen(II, III)-oxyd bzw. Ferroferrit, wobei dem Ionengitter gemäss stets 2 *Fe* ein *O* aufnehmen, eine Ansicht, die auch von JETTE und FOOTE (loc. cit.) bei der Kritik ähnlicher Systeme vertreten wird. Das Ferroferritmolekül (laut Formel in Fig. 1 ohne die fettgedruckten *O*-Atome) enthält 24 *Fe*- und 32 *O*-Atome und entspricht demnach dem Inhalt der Elementarzelle des Magnetits[1]), wobei noch hervorzuheben ist, dass das Ferroferrit nach C. CARIUS[2]) Magnetitstruktur hat. Das Magnetitmolekül enthält vier „rotierende Sauerstoffzwillinge". Die Schwingung dieser Sauerstoffpaare dürfte bei Temperaturerhöhung derart zunehmen, dass manche Sauerstoffatome aus der Schwingungssphäre herausgeschleudert werden könnten, wodurch die ferromagnetischen Eigenschaften verlorengehen würden. Damit ist eine befriedigende Erklärung des CURIE-Punktes gefunden. Beim Abkühlen wird offenbar der umgekehrte Vorgang stattfinden, und das Ferroferrit wird wieder ferromagnetisch.

Der Verlust des Ferromagnetismus kann auch dann eintreten, wenn sämtliche Kationenlagen durch Fe^{II} besetzt werden; ein solches Molekül enthält keine 2 Eisen—2 Sauerstoffbindungen mehr. Fig. 3 zeigt im Fragment ein Ferroferritmolekül mit Besetzung sämtlicher Kationenlagen, wobei der Einfachheit halber nur eine Quadratseite des Makroringmoleküls wiedergegeben ist:

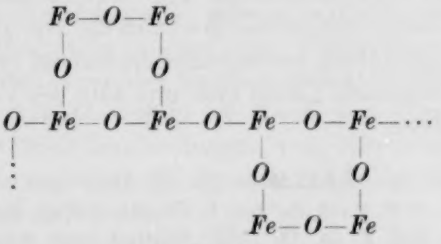


Fig. 3.

Man vergleiche dazu Fig. 1 ohne die fettgedruckten *O*-Atome. Derartige Fe^{II}-reichen Ferroferrite (bis zu 4 *FeO* auf 1 Fe_2O_3) haben HAUSER[3]) und CHANDRA[4]) dargestellt und als „unmagnetisch" be-

[1]) O. BAUDISCH und L. H. WELO, Phil. Mag. **50**, 399. 1925. J. THEWLIS, Phil. Mag. [7] **12**, 1089. 1931. [2]) C. CARIUS, Z. anorg. Ch. **197**, 254. 1931. [3]) O. HAUSER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 1958. 1907. [4]) H. CHANDRA, Diss. Berlin 1913.

schrieben. Nach HILPERT[1]) sind diese Ferrite als $2\,FeO \cdot Fe_2O_3$ aufzufassen, was der Struktur in Fig. 3 vollkommen entsprechen würde.

Die Makroringstruktur des Ferroferrits erklärt ferner, dass auch „gemischte" Ferrite als wohldefinierte chemische Individuen existieren können, indem man die einzelnen Kationenlagen mit verschiedenen Kationen besetzt. VEIL[2]) konnte zeigen, dass Gemische von Fe_2O_3 mit CoO und NiO in der Nähe der Zusammensetzung $NiO \cdot CoO \cdot 2\,Fe_2O_3$ ein scharf ausgeprägtes Maximum des Magnetismus zeigen, woraus auf die Existenz dieser Verbindung geschlossen wurde.

Bei Oxydation geht das Ferroferrit in γ-Fe_2O_3 über, wobei übereinstimmend mit BAUDISCH und WELO (loc. cit.) sowie THEWLIS (loc. cit.) zu der Gesamtzahl der 24 *Fe*- und 32 *O*-Atome vier weitere *O*-Atome (die fettgedruckten in Fig. 1) aufgenommen werden. Die Lage dieser zusätzlichen *O*-Atome ist nur dadurch gesichert und verständlich, dass das Ferroferrit und das betreffende γ-Fe_2O_3 eine Spinellstruktur haben, bei welcher die Kationenlagen in Auswahl besetzt sind (Fig. 1), worauf übrigens schon oben hingewiesen wurde. In diesem Sinne hat sich auch MACHATSCHKI[3]) bereits früher über das Gitter des Magnetits geäussert. Das γ-Fe_2O_3 enthält somit 8 „rotierende Sauerstoffzwillinge", was diesem Körper den Charakter einer instabilen Phase verleiht, eine Ansicht, die in bezug auf das γ-Fe_2O_3 wohl allgemein repräsentiert wird[4]). Solche instabilen Phasen sind zweifellos sehr energiereich, und sicher ist auch der Energievorrat des γ-Fe_2O_3 grösser als der des Fe_3O_4, welches nur 4 „rotierende Sauerstoffzwillinge" aufweist. Von diesem Standpunkt lässt sich die von THEWLIS (loc. cit.) in den Pulverdiagrammen beobachtete, bedeutend erhöhte Intensität der sonst gleichliegenden Linien (400 und 440) des γ-Fe_2O_3 gegenüber dem Fe_3O_4 erklären.

---

[1]) S. HILPERT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 2258. 1909. [2]) S. VEIL, C. r. **190**, 181. 1930. [3]) F. MACHATSCHKI, N. Jb. Min. I. Teil, Kristallogr. **271**. 1932. [4]) Vgl. H. SACHSE, Koll. Z. **58**, 18. 1932. Daselbst auch weitere Literatur.

Posen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Zur Theorie der Molekülverbindungen organischer Nitrokörper.

Von

G. Briegleb.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule, Karlsruhe.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 2. 34.)

Es werden die auf optischem Wege gemessenen Dissoziationswärmen von Molekülverbindungen organischer Nitrokörper mit Naphthalin und Anthracen theoretisch berechnet unter Voraussetzung, dass die Restaffinitätsabsättigung auf einem Induktionseffekt beruht. Es werden nähere Angaben gemacht über den Mechanismus einer solchen Bindung.

In seinen fundamentalen Arbeiten über die Theorie der Molekülverbindungen der Nitrokörper kommt PFEIFFER[1]) zu dem grundlegenden Ergebnis, dass es bei den Additionsverbindungen aus Nitrokörpern und Kohlenwasserstoffen zu einer „Absättigung von Affinitätsbeträgen zwischen Nitrogruppen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen" kommt. Zwei Tatsachen — nämlich erstens, dass die NO_2-Gruppen ein besonders hohes Dipolmoment besitzen und zweitens, dass ungesättigte Kohlenwasserstoffe sich durch eine besonders hohe Polarisierbarkeit auszeichnen —, führten auf den naheliegenden Gedanken, die Affinitätsbetätigung der Nitrogruppen ungesättigten Kohlenwasserstoffen gegenüber als einen Induktionseffekt zu deuten[2]). Diese Annahme konnte sowohl an Hand von Dissoziationswärmemessungen von Molekülverbindungen von Nitrokörpern mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen[3]) als auch mit Hilfe von Dipolmomentmessungen[4]) erhärtet werden.

Bei der näheren Beschreibung des Mechanismus einer Affinitätsabsättigung durch induktive Wechselwirkung hat man — wie schon

---

[1]) Vgl. z. B. P. PFEIFFER, Organische Molekülverbindungen. Stuttgart 1927.
[2]) G. BRIEGLEB, Z. physikal. Ch. (B) **16**, 249. 1932 (speziell Abschn. VI).
[3]) G. BRIEGLEB und TH. SCHACHOWSKOY, Z. physikal. Ch. (B) **19**, 255. 1932. Ferner eine demnächst zusammen mit J. KAMBEITZ erscheinende Arbeit über die Dissoziationswärmen der Molekülverbindungen von Trinitrobenzol mit Polyenen.
[4]) G. BRIEGLEB und J. KAMBEITZ, Z. physikal. Ch. (B) **25**, 251. 1934.

früher ausdrücklich betont wurde — zwischen zwei prinzipiellen Vorgängen zu unterscheiden:

1. Induktion von Dipolmomenten in den polarisierbaren Kohlenwasserstoffen.

Es werden von jeder NO_2-Gruppe z. B. des *p*-Dinitrobenzols in den $C-C$- und $C-H$-Bindungen des ungesättigten, polarisierbaren Kohlenwasserstoffes Momente induziert. Die Grösse des in einer Bindung induzierten Momentes ist $\mu_{ind} = \alpha \cdot \mathfrak{E}$. $\mathfrak{E}$ setzt sich zusammen aus dem von den NO_2-Gruppen (vgl. weiter unten und Fig. 3 und 4) erzeugten Feld $\mathfrak{E}_{NO_2}$ und ausserdem aus dem überlagerten Feld aller in den benachbarten Bindungen vom NO_2 induzierten Momente. Dieser Beitrag $\sum_i \mathfrak{E}_i$ ist jedoch gegen $\mathfrak{E}_{NO_2}$ zu vernachlässigen. α ist die Polarisierbarkeit einer Bindung.

Das Dipolmolekül und das polarisierbare Molekül werden eine solche Konstellation einnehmen, bei der die induzierten Momente maximale Beträge haben. Dies führt dazu, die Konfiguration der Molekülverbindungen in der weiter unten näher angegebenen Weise modellmässig zu beschreiben.

2. Ausbreitung einer zunächst lokalisierten Störung über das ganze Molekül.

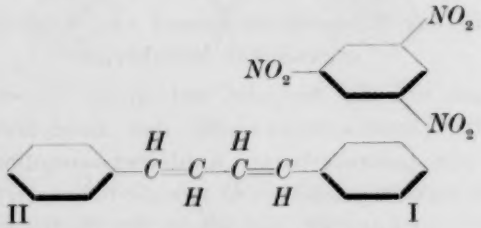
Das durch ein äusseres Dipolfeld an einer bestimmten Stelle des polarisierbaren Moleküls induzierte Moment bedeutet eine Störung, die nicht ohne Einfluss sein wird auf die Ladungsverteilung der dieser primären Störungsstelle benachbarten Bindungen. Die Störung pflanzt sich auf die anderen benachbarten Molekülteile fort. Diese Vorstellung hat eine gewisse Analogie zu der von Vorländer[1]) bzw. Lapworth und Robinson[2]) entwickelten Theorie der „induzierten Polarisation" in Benzolderivaten, die kürzlich von E. Hückel quantenmechanisch präzisiert wurde[3]). Danach bedingt die Einführung einer polaren Gruppe in den Benzolkern eine Veränderung der Ladungsverteilung in den $C-C$- bzw. $C-H$-Bindungen des Benzolkernes. In unserem Falle entspricht der Substitution einer polaren Gruppe im Benzolkern, die Induktion eines Dipolmomentes an irgendeiner Stelle

---

[1]) D. Vorländer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 263. 1919; **58**, 1893. 1925. [2]) A. Lapworth, J. chem. Soc. London **121**, 416. 1922. W. O. Kermack und R. Robinson, J. chem. Soc. London **121**, 427. 1922. Vgl. ferner K. L. Wolf und W. Herold, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 201. 1931. [3]) E. Hückel, Z. Physik **72**, 310. 1931.

des Moleküls, was eine — wenn auch nicht so starke — Störung bedeutet, die sich mehr oder weniger stark auch auf die mittlere Ladungsverteilung des übrigen Molekülteiles auswirkt. Wie stark der Einfluss einer zunächst an einer bestimmten Stelle des Moleküls lokalisierten Störung auf die Ladungsverteilung der benachbarten Bindungen bzw. Molekülteile ist und auf welche Entfernungen sich eine Störung ausbreitet, hängt in hohem Masse von der Art der Bindung ab.

Aus einer demnächst erscheinenden Arbeit zusammen mit J. KAMBEITZ über die Dissoziationswärmen der Molekülverbindungen von Trinitrobenzol mit Polyenen geht unter anderem folgendes hervor: Lagert man Trinitrobenzol an nur einen Benzolkern der Polyenverbindungen[1]) an, so werden durch die NO_2-Dipole im Benzolkern I



$C_6 \cdot H_5 \cdot C_4 \cdot H_4 \cdot C_6 \cdot H_5 \cdots C_6H_3 \cdot (NO_2)_3$

Fig. 1.

(Fig. 1) und den ihm unmittelbar benachbarten $C-C$- bzw. $C=C$-Bindungen Momente induziert. Die dadurch hervorgerufenen Störungen werden durch die konjugierte Doppelbindung des Moleküls hindurch auf den anderen Benzolkern übertragen. Dies hat zur Folge, dass z. B. die Molekülverbindung Trinitrobenzol-Diphenylbutadien eine grössere Dissoziationswärme hat als die Molekülverbindung Trinitrobenzol-Monophenylbutadien; obwohl die Reichweite der NO_2-Dipole des am Benzolkern I angreifenden Trinitrobenzols viel zu gering ist, um auch noch im entfernten Benzolkern II Momente von massgebender Grösse zu induzieren. Der Benzolkern II hat nur deshalb einen merkbaren Einfluss an der Bindung zwischen Trinitrobenzol und Benzolkern I, weil die konjugierte Doppelbindung eine Ver-

[1]) Im kristallisierten Zustand bilden die Polyene mit Trinitrobenzol Verbindungen im Verhältnis 1 : 2. Verbindungen im Verhältnis 1 : 1 erhält man in verdünnten Lösungen der Molekülverbindung in indifferenten Lösungsmitteln. (Näheres vgl. in der angekündigten Arbeit.)

bindung zwischen I und II herstellt. Eine solche Übertragung ist nicht mehr möglich, falls das konjugierte System an irgendeiner Stelle (durch partielle Hydrierung) unterbrochen wird; dementsprechend wird auch die Dissoziationswärme der Molekülverbindung solcher partiell hydrierten Polyene (z. B. Diphenylbuten-1) mit Trinitrobenzol stark herabgesetzt. Mit der durch die partielle Hydrierung der Polyene verringerten Möglichkeit einer Störungsausbreitung von einem Molekülteil zum anderen geht symbat eine Verringerung der Farbe, also eine Absorptionsbandenverschiebung[1]) und eine Verkleinerung der Exaltation. (Näheres in der angekündigten Arbeit.) Eine besonders wirksame Übertragung von einem Benzolkern zum anderen findet auch bei Naphthalin und bei Anthracen statt im Gegensatz zu Diphenyl[2]).

Berechnung der Dissoziationswärmen von Molekülverbindungen organischer Nitrokörper.

Stellt man sich die Aufgabe, auf Grund der entwickelten Vorstellungen die Dissoziationswärmen der Molekülverbindungen der Nitrokörper mit polarisierbaren Kohlenwasserstoffen theoretisch zu berechnen, so besteht insofern eine gewisse Schwierigkeit als man vorläufig nicht in der Lage ist, den Effekt der Störungsausbreitung, der — wie das Experiment zeigt — einen nicht unerheblichen Beitrag zur Dissoziationswärme liefert, rechnerisch zu erfassen. Die Berechnung der Energie, die durch die in den einzelnen Bindungen induzierten Momente bedingt ist — unter Vernachlässigung des Ausbreitungseffektes —, wird daher zu zwar grössenordnungsmässig richtigen, im ganzen aber zu kleinen Dissoziationswärmen führen. Ausserdem ist prinzipiell noch mit der Überlagerung eines Quadrupoleffektes und des LONDON-Effektes zu rechnen, die ihrerseits einen weiteren Beitrag zur gesamten Bindungsenergie liefern.

Wir legen z. B. für die Molekülverbindung *p*-Dinitrobenzol—Naphthalin das Modell Fig. 2 zugrunde, das in richtigen Grössenverhältnissen gezeichnet worden ist. Die grossen Kreise entsprechen den Wirkungsradien r_w der C-Atome, $r_w = 1{\cdot}63$ Å[3]). Die kleinen Radien sind die röntgenographisch bestimmten, normalen Atomabstände, $r_C = 0{\cdot}75$ Å. Die $C \cdot N$, $N \cdot O$ und $O \cdot O$ = Abstände in der $C \cdot NO_2$-

[1]) Vgl. auch K. L. WOLF, G. BRIEGLEB und H. A. STUART, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 175. 1932. [2]) Vgl. G. BRIEGLEB und TH. SCHACHOWSKOY, loc. cit. [3]) M. MAGAT, Z. physikal. Ch. (B) **16**, 1. 1932.

Gruppe sind 1·44, 1·13 und 2·09 Å[1]). Der Schwerpunkt des Dipolmomentes der NO_2-Gruppe liegt nach den von L. MEYER[2]) entwickelten Vorstellungen etwa 0·4 Å hinter dem N-Atom und ist in Fig. 2 als Kreuz eingezeichnet. Entsprechend den Wirkungssphären ist der Abstand der Moleküle zu ~ 3 Å gewählt worden. Jede NO_2-Gruppe

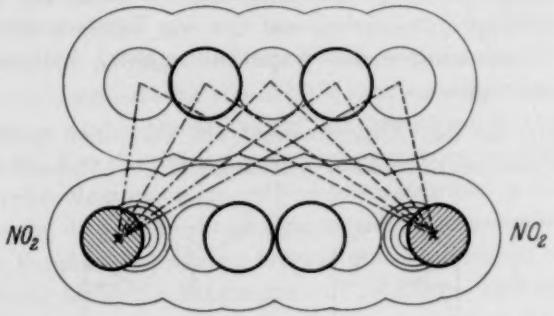


Fig. 2.

induziert in jeder $C-C$- bzw. $C-H$-Bindung ein Dipolmoment. Das in der $C-C$-Bindung induzierte Moment wird in der Mitte der $C-C$-Bindung lokalisiert, das in der $C-H$-Bindung induzierte Moment auf der Verbindungslinie $C \cdot H$ im Abstand 0·75 Å vom C-Atommittelpunkt. Die der Induktion entsprechende Energie ist:

$$U = \frac{\alpha}{2} \mathfrak{E}^2, \quad \alpha_{C \cdot C} = 1{\cdot}06 \cdot 10^{-24}, \quad \alpha_{C \cdot H} = 0{\cdot}65 \cdot 10^{-24},$$

α ist die Polarisierbarkeit und $\mathfrak{E}$ das von den NO_2-Dipolen erzeugte Feld (Fig. 3).

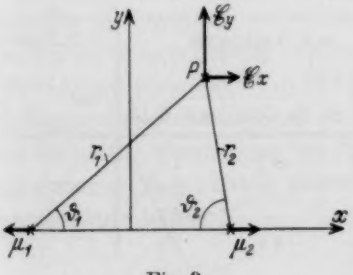


Fig. 3.

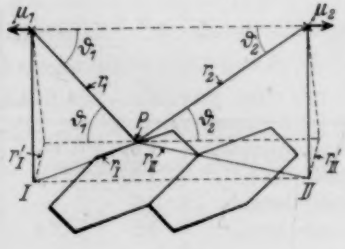


Fig. 4.

[1]) ZIEGLER, Physic. Rev. **38**, 1040. 1931. [2]) L. MEYER, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 27. 1930.

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{E}_x &= \mu \cdot \frac{r_1^3 + r_2^3}{r_1^3 \cdot r_2^3}\,[3\,(\cos^2\vartheta_1 + \cos^2\vartheta_2) - 2] \\ \mathfrak{E}_y &= \mu\,\frac{r_1^3 + r_2^3}{r_1^3 \cdot r_2^3}\,[3\,(\sin\vartheta_1\cos\vartheta_1 + \sin\vartheta_2\cos\vartheta_2)].\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Die Bedeutung von r_1 und r_2, ϑ_1 und ϑ_2 geht aus Figur 3 hervor. Die Berechnung von r_1, r_2, ϑ_1 und ϑ_2 ergibt sich z. B. aus dem Schema Fig. 4, da sich r_{I}, r'_{I}, r_{II} und r'_{II} aus den aus Röntgenuntersuchungen bekannten Abmessungen des Naphthalin- bzw. Anthracenmoleküls ohne weiteres ergeben.

In Fig. 5 ist das Anthracenmolekül von oben gesehen in den richtigen Grössenverhältnissen gezeichnet ($C-C$-Abstand = 1·5 Å). In

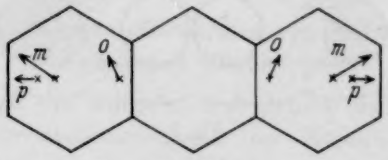


Fig. 5.

diesem Modell sind die auf die Ebene des Anthracenkernes projizierten Schwerpunkte der Dipolmomente von *p*-, *m*- und *o*-Dinitrobenzol als Kreuze eingezeichnet, falls sich in den Molekülverbindungen die Nitrokörper dem Anthracenmolekül parallel lagern. Die Pfeile geben die Richtung der Momente an.

Tabelle 1.

	Dissoziationswärmen in kcal.						
	mit Naphthalin		mit Anthracen			mit Diphenyl	
	ber.	beob. in CCl_4	ber.	beob. in CCl_4	beob. in $C_2H_2Cl_4$	ber.	beob. in CCl_4
m Dinitrobenzol .	1·8	1·6	2·2	2·2	1·5	—	—
o-Dinitrobenzol . .	2·4	—	2·7	—	2·9	—	—
p-Dinitrobenzol . .	1·5	—	2·0	—	1·2	—	—
s-Trinitrobenzol . .	2·2	3·4	2·4	4·4	3·6	1·7	1·4

In Tabelle 1 sind die gemessenen und berechneten Dissoziationswärmen der Molekülverbindungen von *m*-, *o*- und *p*-Dinitrobenzol und *s*-Trinitrobenzol mit Naphthalin, Anthracen und Diphenyl zu-

sammengestellt[1]). Die in einem Lösungsmittel gemessenen Spaltungswärmen sind, verglichen mit den im Gaszustand zu erwartenden zu klein, da die Komponenten der Molekülverbindungen und diese selbst eine nicht zu vernachlässigende Affinität zu den Lösungsmittelmolekülen haben. Die in Tetrachloracetylen gemessenen Dissoziationswärmen sind kleiner als die in CCl_4 gemessenen, entsprechend der Tatsache, dass Tetrachloracetylen ein viel besseres Lösungsmittel ist als CCl_4, also eine grössere Affinität zu den gelösten Molekülen hat. Das ist auch der Grund, weshalb wir die in CCl_4 sehr schwerlöslichen Molekülverbindungen *o*- und *p*-Dinitrobenzol mit Anthracen in $C_2H_2Cl_4$ untersucht haben[2]). Ein Vergleich der Spaltungswärmen in einer homologen Reihe ist nur bei Messungen im selben Lösungsmittel gestattet. In Anbetracht dessen, dass die in einem Lösungsmittel gemessenen Spaltungswärmen im Vergleich zu den im Gaszustand gemessenen zu klein sind (— dies gilt vor allem für Messungen in $C_2H_2Cl_4$ —) und unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Rechnungen den Lösungsmitteleinfluss nicht berücksichtigen, ergibt sich, dass die berechneten Spaltungswärmen im Vergleich zu den ohne Lösungsmittel zu erwartenden teilweise sogar beträchtlich zu klein sind. Der Grund ist — wie bereits oben ausgeführt wurde — die Vernachlässigung des Störungsfortpflanzungseffektes.

Die Rechnung berücksichtigt nur die primär in den $C-C$- und CH-Bindungen induzierten Momente. Die z. B. von der rechten NO_2-Gruppe des *p*-Dinitrobenzols in Fig. 5 in der linken Hälfte des Anthracenmoleküls induzierten Momente sind infolge der grösseren Entfernung so klein, dass sie keinen merklichen Anteil zu der Bindungsenergie zwischen der rechten NO_2-Gruppe und dem Anthracenmolekül haben. Dasselbe gilt mutatis mutandis für die linke NO_2-Gruppe. Infolge des Ausbreitungseffektes werden sich aber die z. B. durch die rechte NO_2-Gruppe vorwiegend in der rechten Molekülhälfte des Anthracens hervorgerufenen Störungen in der Ladungsverteilung auf die linke Molekülhälfte übertragen, so dass auch die vom induzierenden Dipol entfernteren Molekülteile einen nicht unerheblichen Beitrag zur Bindungsenergie liefern.

[1]) Über die Ausführung der Messungen von Dissoziationswärmen gelöster Molekülverbindungen vgl. G. Briegleb und Th. Schachowskoy, loc. cit. und G. Briegleb und J. Kambeitz, loc. cit. [2]) Um einen Vergleich zu haben, wurde ausserdem *m*-Dinitro- und Trinitrobenzol noch in $C_2H_2Cl_4$ gemessen.

Daher werden generell die unter alleiniger Berücksichtigung der primär induzierten Momente berechneten Dissoziationswärmen zu klein. Dies gilt um so mehr, je grösser das Molekül ist — vorausgesetzt, dass die Art der Bindung so beschaffen ist, dass eine Übertragung prinzipiell möglich ist (vgl. S. 64 u. f.). Daher kommt der experimentell beobachtete Unterschied der Spaltungswärmen der Naphthalin- und Anthracenmolekülverbindungen in der Rechnung nicht zum Ausdruck, dagegen geht die experimentell gefundene Zunahme der Spaltungswärmen von *p*- zu *m*- zu *o*-Dinitrobenzol und von Diphenyl zu Naphthalin auch aus den berechneten Daten hervor, wenn auch nicht so augenscheinlich. Der experimentell beobachtete, erhebliche Unterschied zwischen *m*-Dinitrobenzol und *s*-Trinitrobenzol kommt aus der Rechnung nicht heraus. Die Rechnungen haben aus den wiederholt betonten Gründen einen nur approximativen Charakter. Jedoch ist von prinzipieller Wichtigkeit, dass die berechneten Dissoziationswärmen den gemessenen jedenfalls grössenordnungsmässig gleichkommen, womit eine weitere Stütze erbracht ist für die Annahme eines Induktionseffektes zur physikalischen Deutung der Nebenvalenzbetätigung organischer Nitrokörper ungesättigten Kohlenwasserstoffen gegenüber.

Ein lichtelektrisches Photometer für reaktionskinetische Messungen.

Von

Gerhard Brauer.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 26. 2. 34.)

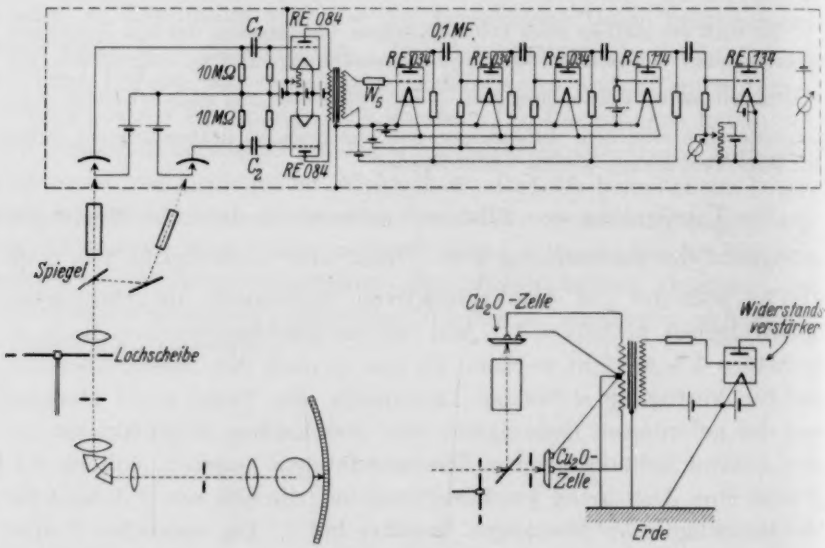
Es wird der Aufbau eines lichtelektrischen Photometers, das mit Kompensationsschaltung, Wechsellicht und Verstärkeranordnung arbeitet, beschrieben. Die Genauigkeit in der Bestimmung von $\frac{J_0}{J}$ auf 0·05% lässt sich auch bei kleiner Ausgangsintensität erreichen. Erfahrungen mit verschiedenen lichtelektrischen Zellen und ihrer Verstärkung werden wiedergegeben.

Die Verwendung von Photozellen für photometrische Messungen ermöglicht die Bestimmung von $\frac{J_0}{J}$ mit einer Genauigkeit von etwa 0·05%, während mit dem subjektiven Photometer im günstigsten Spektralgebiet höchstens 1% und mit der photographischen Methode höchstens 2% erreicht werden. Da sich je nach dem Spektralbereich, der zur Verfügung stehenden Lichtquelle, der Dauer einer Messung und der geforderten Genauigkeit sehr verschiedene Möglichkeiten für den Aufbau lichtelektrischer Messanordnungen ergeben, soll im folgenden eine Anordnung geschildert werden, die sich seit 2 Jahren für reaktionskinetische Messungen bewährt hat[1]). Die speziellen Forderungen, die sich bei der Untersuchung rasch verlaufender Reaktionen ergaben, waren: Schnelle Messung der Absorptionsänderung, Stabilität gegenüber Erschütterungen und elektrischen Störungen, Arbeiten im beleuchteten Raum. Ausserdem sollten eine Reihe von Untersuchungen mit spektral zerlegtem Licht ausgeführt werden, wodurch die Ausgangsintensität sehr verringert wird.

Prinzip der Methode: Um von den Schwankungen der Lichtquelle unabhängig zu sein, wurden zwei Zellen in Kompensationsschaltung verwendet. Ändert sich in dem einen Strahlengang, in dem sich das Reaktionsgefäss befindet, die Absorption, so entsteht ein

[1]) Simon und Suhrmann, „Lichtelektrische Zellen und ihre Anwendung", Berlin 1932, gibt unter anderen eine umfassende Darstellung der Messmethoden. Über die Eigenschaften der verschiedenen Typen von Photozellen siehe Fleischer und Teichmann, „Die lichtelektrische Zelle und ihre Herstellung". Dresden 1932.

Differenzstrom, der ein direktes Mass für die absorbierte Lichtmenge ist. Man kann die Absorption bestimmen, indem man das auf die Vergleichszelle fallende Licht in messbarer Weise schwächt, bis die beiden Zellen wieder gleich sind[1]). Da diese Methode zu zeitraubend war, wurde der auf die Zellen fallende Lichtstrahl durch eine Lochscheibe intermittiert und der so entstehende Differenzwechselstrom verstärkt und gemessen. Da nur das Wechsellicht zur Verstärkung gelangt, so stört gleichzeitig auf die Zellen fallendes Fremdlicht nicht,



wenn es nicht zu grosse Beträge annimmt. Auf die Bequemlichkeit dieses Verfahrens wurde inzwischen auch von Houtermans hingewiesen[2]). Nach entsprechender Verstärkung kann die Messung mit einem Röhrenvoltmeter erfolgen, in dessen Anodenkreis ein spitzengelagertes Milliamperemeter liegt. Die Einstellzeit der Anordnung beträgt dann nur 0·1 sec. Durch Verwendung eines Oszillographen lässt sie sich beliebig verkürzen. Die optische Anordnung geht aus der Figur hervor. Die Teilung des Lichtstrahles erfolgt durch einen schwach versilberten Spiegel, der 40 bis 60 % des Lichtes durchlässt. Wenn weisses oder gefiltertes Licht verwendet werden kann, ist weder

[1]) H. v. Halban und Siedentopf, Z. physikal. Ch. **100**, 208. 1920. [2]) F. G. Houtermans, Z. Physik **83**, 19. 1933.

die Wahl der Zelle noch die Verstärkung schwierig. Bei einer Lichtintensität von 5 Millilumen beträgt die auftreffende Energie pro sec $1{\cdot}13 \cdot 10^{-3}$ cal $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ coul/sec cm^2. Liegt die Strahlung nicht genau im empfindlichen Bereich der Zelle, so kann man höchstens mit einer Energieausbeute von $0{\cdot}1\,^0/_{00}$ rechnen. Der Photostrom von 10^{-7} A erzeugt an einem Widerstand von 10^6 Ohm einen Spannungsabfall von 0·1 Volt. Die Kompensation der Zellen lässt sich bis auf 1% durchführen, so dass der kleinste Differenzstrom 10^{-3} Volt beträgt. Eine Wechselstromverstärkung von $^1/_{10\,000}$ bereitet noch keine grossen Schwierigkeiten. (Der Verstärkungsgrad soll hier, wo es sich um reine Spannungsverstärkung handelt, durch das Verhältnis von Eingangsspannung zu Ausgangsspannung definiert sein.) Am Röhrenvoltmeter kann die entstehende Spannung von 10 Volt, die je nach der Kennlinie einer Anodenstromänderung von 5 bis 10 mA entspricht, mit einem Zeigerinstrument bis auf 1% gemessen werden. Die so erreichbare Genauigkeit steht hinter der von Halban und Siedentopf[1]), die mit optischer Kompensation arbeiten, und der von Lange[2]), der Selensperrschichtzellen und ein hochempfindliches Galvanometer verwendet, nicht zurück.

Will man mit spektralreinem Licht hinter dem Monochromator arbeiten und steht nur eine kontinuierliche Lichtquelle zur Verfügung, so wird die auffallende Lichtintensität 3 bis 5 Grössenordnungen kleiner. Sie betrug bei Verwendung einer Wolfram-Punktlichtlampe, die mit 7·5 A brannte, bei 4500 Å und einer Spaltbreite, die 20 Å entsprach, etwa 1 erg/sec · cm^2. Um noch einen messbaren Differenzstrom zu erhalten, müssen in diesem Fall gasgefüllte Photozellen verwendet werden, die eine 10- bis 50mal grössere Stromausbeute haben. Die ausführlichen Untersuchungen von Rosenberg[3]) und von Kortüm[4]) haben gezeigt, dass bei gasgefüllten Photozellen keine strenge Proportionalität zwischen Lichtintensität und Photostrom besteht. Bei der Kleinheit des Differenzstromes und der geringen Variation der Absolutintensität geht dieser Fehler aber in unsere Messungen nicht ein.

Erfahrungen mit Photozellen: Im Laufe der Arbeiten, die mit zwei Photometern in der geschilderten Anordnung ausgeführt wurden, kamen folgende Zellen zur Verwendung: 1. Rubidium-

[1]) Halban und Siedentopf, loc. cit. [2]) B. Lange, Z. physikal. Ch. (A) 159, 283. 1932. [3]) Rosenberg, Z. Physik 7, 18. 1921. [4]) G. Kortüm, Z. Physik 32, 422. 1931.

photozellen mit Argonfüllung von Günther & Tegetmeyer, Braunschweig, die als einzige ein spektrales Maximum im Grün besitzen. Sie erwiesen sich während einer Benutzungsdauer von etwa $1^1/_2$ Jahren als gut konstant, dann sank ihre Empfindlichkeit rasch ab. Da auch die Glimmspannung von ursprünglich 130 Volt auf etwa 110 Volt herunterging, ist anzunehmen, dass eine allmähliche Änderung des Gasdruckes in der Zelle die Ursache des Nachlassens war. Es muss hervorgehoben werden, dass sich vier Zellen dieser Art nicht ganz gleichartig verhielten. 2. Rubidiumzellen mit Argonfüllung von Pressler, Leipzig (Maschenzelle). Sie besassen etwa die gleichen Eigenschaften wie die vorigen, nur machte sich bei ihnen ein Fehler geltend, der von grundsätzlicher Bedeutung ist und in unserer Methode sehr stören kann, wie unten gezeigt werden soll. Die lichtempfindliche Schicht aller Photozellen ist in bezug auf die Elektronenemission sehr inhomogen. Man kann durch Abtastung mit einem feinen Lichtstrahl eine Art Landkarte mit Linien gleicher Emissionsfähigkeit aufnehmen[1]). Man muss also darauf achten, dass der Lichtfleck immer an derselben Stelle liegt, wenn die Zellen einmal kompensiert sind. 3. Kaliumzelle *P z* 1 der AEG. Die Empfindlichkeit der Zellen im Gebiet des Maximums bei etwa 4500 Å war etwas grösser als die der vorauf-gegangenen; ihre Lebensdauer betrug etwa 1 Jahr. 4. Ferner wurden Zellen des Laboratoriums Patin-Berlin verwendet, von denen eine Reihe auf ihre spektrale Empfindlichkeit untersucht werden konnte. Es handelt sich um Caesiumzellen, die eine maximale Ausbeute im Rot und Ultrarot ergaben. Zwischen dem Silberoxyd, das als Grundlage der Schicht dient, und dem Caesium war bei einigen dieser Zellen noch eine Zwischenschicht Ceroxyd oder Thoroxyd aufgebracht. Ihre Empfindlichkeit im Maximum war 5- bis 10mal grösser als die der anderen Zellen, konnte aber bei sehr hoher Verstärkung wegen der bei allen gasgefüllten Zellen vorhandenen unregelmässigen Ionisierungsströme nicht voll ausgenutzt werden.

Die Wahl geeigneter Photozellen ist insofern besonders schwierig, weil die Firmen meist nicht in der Lage sind, eine genaue Empfindlichkeitskurve bezogen auf energiegleiches Spektrum anzugeben. Auch wird die Empfindlichkeit nicht für die auffallende Lichtintensität einer bestimmten Wellenlänge in Mikroamp./sec · cm² angegeben, sondern meist in Mikroamp./Lumen für eine weisse Lichtquelle, neuerdings

[3]) G. Krawinkel, Das Fernsehen 1, H. 2, 1929 (vgl. auch Simon-Suhrmann, loc. cit, S. 246.

meistens eine Kinolampe. Auf diese Weise erscheint die Ausbeute um so grösser, je weiter das Empfindlichkeitsmaximum nach Rot verschoben ist. Ausserdem ist trotz der Serienherstellung der Zellen die Verschiedenheit von Zellen der gleichen Type recht erheblich, so dass sich verbindliche Angaben immer noch nicht machen lassen.

Sperrschichtphotozellen: Die untersuchten Selen-Silbersperrschichtphotozellen nach LANGE von der S.A.F. Nürnberg gaben in der direkten Messung mit dem Spiegelgalvanometer hinter dem Monochromator eine etwas höhere Stromausbeute als die PATIN-Zellen. Das Maximum lag etwa bei 7000 Å. Sie zeigten aber Ermüdungserscheinungen bei längerer Belichtung, ausserdem ein starkes Nachlassen der Empfindlichkeit im Laufe einiger Wochen, so dass sie für unsere Messungen nicht zu benutzen waren. Dagegen haben sich die Kupfer-Kupferoxydul-Sperrschichtzellen mit Hinterwandeffekt, die uns freundlicherweise vom Forschungslaboratorium von Siemens & Halske zur Verfügung gestellt wurden, trotz ihrer um eine Grössenordnung geringeren Empfindlichkeit in einer einfachen Anordnung, die weiter unten beschrieben werden soll, vorzüglich bewährt.

Bau und Berechnung des Verstärkers. Die höchste Verstärkung von Photoströmen liegt etwa bei 10^6. ROSENBERG[1]) und DU PREL[2]) haben durch direkte Gleichstromverstärkung mit einer Spezialröhre hoher Gitterisolation diesen Wert erreicht. Für rasche Absorptionsmessungen mit zwei Zellen ist ihr Verfahren wegen grosser Störanfälligkeit nicht geeignet. Da uns durch die Lichtintermittierung ein Wechselstrom mit hohem Eingangswiderstand zur Verfügung steht, lässt sich die sehr bequeme Widerstandsverstärkung verwenden, die sich auf denselben Grad bringen lässt. Die Grenze ist durch den sogenannten Störpegel bestimmt, d. h. durch unregelmässige Spannungsschwankungen am Verstärkereingang von etwa 10^{-6} Volt. Diese entstehen durch den ungleichmässigen Ionisierungsstrom in der gasgefüllten Zelle[3]), durch ungleichmässige Elektronenemission im Heizdraht der ersten Verstärkerröhre und durch mangelhafte Isolation. Der eigentliche Schroteffekt, der durch die statistischen Schwankungen des Elektronenaustrittes hervorgerufen wird, ist um ein bis zwei Grössenordnungen kleiner[4]). Wir kommen also auch in diesem Falle über die Genauigkeit der direkten Messung mit einem spannungs-

[1]) ROSENBERG, Naturw. **9**, 359. 1921. [2]) DU PREL, Ann. Physique **70**, 199. 1923. [3]) SIMON-SUHRMANN, loc. cit., S. 164. [4]) W. SCHOTTKY, Ann. Physik **68**, 157. 1922.

empfindlichen Galvanometer nicht hinaus, können aber wesentlich rascher und bequemer arbeiten. Die auffallende Intensität hinter dem Monochromator von etwa 0·1 erg/sec · cm² ruft in den Zellen einen Strom von 10^{-11} bis 10^{-12} A hervor. Würde man diese Ströme direkt auf 1% kompensieren, so würde der auf einem Widerstand von 10 Megohm erzeugte Spannungsabfall 10^{-6} Volt betragen und damit noch im Störpegel liegen. Deshalb wurde der Strom jeder einzelnen Zelle vor der Kompensation auf das 20fache verstärkt. Dann beträgt die kleinste messbare Differenzamplitude 10^{-5} Volt. Das Röhrenvoltmeter am Ausgang des Verstärkers gestattet bei einer Steilheit von 2 mA/Volt 0·1 Volt abzulesen. Also ist eine Zwischenverstärkung von $^1/_{50\,000}$ erforderlich. Dies sind dieselben Werte, die in der Verstärkung für Fernsehzwecke auftreten. Sie erfordern grosse Vorsichtsmassregeln, wenn man Konstanz und Reproduzierbarkeit verlangt.

Das Schaltschema wurde durch die Symmetrie in der ersten Stufe bedingt, die nach Art der Gegentaktverstärker gebaut ist. Die beiden Zellen haben dasselbe Nullpotential. Die Abgreifwiderstände von 10 Megohm gaben bei der Ankoppelung den höchsten Wert. Die Sperrkondensatoren C_1 und C_2 lassen nur den Wechselstromanteil des Photostromes auf das Gitter der Röhren gelangen. Die Kompensation der Ströme erfolgt erst im Transformator. Wenn die Zellen sehr ungleich sind, kann die erste Kompensation durch Schwächung eines Lichtstrahles vorgenommen werden. Vor jeder Messung erfolgt die Feineinstellung durch Änderung des Heizstromes der einen Röhre des Gegentaktverstärkers. Die Photozellenspannung braucht dann nicht verändert zu werden. Durch die Transformatorkoppelung hat man die Möglichkeit den Kathodenpunkt des Widerstandsverstärkers und den der Zellen gemeinsam zu erden. Bei einer vorher verwandten Kompensation über einen Hochohmwiderstand, wo diese Möglichkeit nicht bestand, traten kapazitive Kopplungen auf. Der vierstufige Widerstandsverstärker, dem der Differenzstrom über einen Ballastwiderstand W_5 zugeführt wird, war infolge der hohen Kopplungskapazitäten von 0·1 μF auch für sehr tiefe Frequenzen verwendbar[1]). Die hohen Anodenwiderstände von 1 Megohm, die den Arbeitspunkt der Röhren auf den unteren Teil der Kennlinie verschieben, bewirken ein starkes Nachlassen der Verstärkung bei höheren Frequenzen[2]). Da in unserer Anordnung die Frequenz der Lochscheibe frei wählbar ist und

[1]) Ein ähnlicher Verstärker wurde von B. Schönwald beschrieben (Ann. Physik **15**, 395. 1932). [2]) Barkhausen, Elektronenröhren, Bd. 2, S. 193.

beliebig tief genommen werden kann, hat diese Frequenzabhängigkeit sogar den Vorteil, dass hochfrequente Rückkopplungen erschwert werden. Durch Änderung des Heizstromes oder der Übertragungswiderstände kann der Verstärkungsgrad beliebig variiert werden. Man kann zu Beginn jeder Messung die Amplitude der einzelnen Photozellen bestimmen, da das Röhrenvoltmeter bei Vergrösserung der Gittervorspannung auch grössere Amplituden messen kann.

Zur Beseitigung der inneren und äusseren Störungen befanden sich die verwendeten Verstärker mit Einschluss der Anodenbatterien und Akkumulatoren in grossen Kästen aus Eisen oder Aluminium. In der einen Anordnung konnten auch die Photozellen darin untergebracht werden; im anderen Falle befanden sie sich in geerdeten Aluminiumkästen mit metallisch abgeschirmten Zuleitungen. Auch die gefährdeten Leitungen innerhalb des Verstärkerkastens, also vor allem die Gitterzuführungen wurden in geerdeten Bleikabeln verlegt. Am empfindlichsten gegen Störungen durch fremde Felder und Selbsterregung ist der Zwischentransformator, der deshalb in einer doppelten fest verschraubten Eisenhülle montiert wurde. Ausserdem konnten Zellen, Gegentaktstufe und Widerstandsverstärker in Messingblechkästen eingekapselt werden. Auf diese Weise liessen sich Störungen durch fremde elektromagnetische Felder soweit ausschalten, dass Funkeninduktoren im selben Raum eine Störamplitude von höchstens 1 Volt erzeugten. Schwieriger sind die akustischen Störungen zu beseitigen, worauf auch Orbán[1]) in einer Untersuchung über den Störpegel bei Photozellenverstärkern hingewiesen hat. Sie entstehen durch Vibrieren des Heizfadens der ersten Röhren und durch unregelmässige Elektronenemission bei kleinen Erschütterungen der Zellen und lassen sich durch Gummiunterlagen und durch Einbetten in Watte nicht völlig beseitigen. Ausserdem können sich metallische Abschirmungen in der ersten Stufe, vor allem die der Photozellenbatterien als Kondensatormikrophon auswirken. Die verschiedenen Störeffekte lassen sich an ihren charakteristischen Geräuschen im Telefonhörer leicht unterscheiden. Der Störpegel ist in unserer Anordnung im günstigsten Fall durch die geschilderte unregelmässige Ionisierung in der Photozelle gegeben. Er lässt sich mit dem von Johnson und Schottky[2]) diskutierten „Funkel"- oder „Flickereffekt" vergleichen, der in Elektronenröhren mit Gasresten durch die kurzzeitige Anwesenheit von

[1]) F. v. Orbán, Z. techn. Phys. **13**, 420. 1932. [2]) I. B. Johnson, Physic. Rev. **26**, 71. 1925; W. Schottky, Phys. Rev. **28**, 75. 1926.

Ionen auf der Kathodenoberfläche entsteht. Nach ORBÁN ist seine Grösse proportional dem Photostrom und dem Widerstand der Zelle[1]). In der Gegend der Glimmspannung der Zelle wird er aber wesentlich grösser, so dass 30 Volt unterhalb derselben gearbeitet wurde. Leider wurde der Störpegel durch eine Eigenschaft sehr heraufgesetzt, die offenbar durch die Fabrikation in den letzten Jahren bedingt ist. Es scheint nämlich, als ob die Elektronenemission längs des Glühdrahtes ständig wechselnde bevorzugte Stellen hat, so dass auch bei gut evakuierten Röhren in dieser Verstärkung ein fortgesetztes Krachen hörbar ist, das sich nicht beseitigen lässt, und dessen Störamplitude zwei Grössenordnungen über dem Rauschen des Schroteffektes liegt. Es trat bei Röhren älteren Datums, mit denen deshalb die besten Ergebnisse erzielt wurden, nicht auf. Dagegen zeigten es eine grössere Zahl von verschiedenen Typen, die für die Gegentaktverstärkung in Frage kommen. Der angegebene minimale Differenzstrom von 1% ist durch die schon erwähnte Ungleichheit der Oberfläche der Photozellen bestimmt. Denn selbst wenn durch die optische Anordnung das Bild des Lichtfleckes auf den Zellen nach Form und Intensität das gleiche ist und wenn die Überschneidung von Blende und Lochscheibe einen sinusförmigen Wechselstrom erzeugen sollte, treten infolge der verschiedenen örtlichen Empfindlichkeit in beiden Zellen nach Phase und Oberwellenanteil verschiedene Ströme auf, die sich natürlich im Transformator nicht kompensieren. Man kann diesen Effekt durch Abtasten mit dem Lichtfleck sehr vermindern. Der Einfluss des Oberwellenanteiles wird ausserdem dadurch verkleinert, dass die Verstärkung nach höheren Frequenzen fällt. Ausserdem lässt sich der Transformator durch eine parallelgeschaltete Kapazität auf Resonanz bringen. Die Phasenverschiebung lässt sich aber nicht ausschalten, da am Verstärkereingang eine Methode, wie die von JAEGER[2]) angegebene noch nicht anwenden lässt. Dagegen kann man auf optischem Wege diesen Fehler völlig beseitigen, wenn man das intermittierte Licht nicht direkt auf die Zellen fallen lässt, sondern diese seitlich in einer ULBRICHTschen Kugel anbringt, so dass das Licht diffus und gleichmässig auf die ganze Oberfläche der Zelle gelangt[3]). In den meisten Fällen genügte aber die Abtastung. Der Verstärker erwies sich bei Verwendung von Anodenbatterien und grossen Akkumulatoren für die Röhrenheizung über 10 bis 20 Stunden völlig kon-

[1]) F. v. ORBÁN, Z. techn. Phys. **14**, 137. 1933. [2]) W. JAEGER, Elektrische Messtechnik 1922, S. 269. [3]) Vorschlag von Dr. H. MÖLLER, Fernseh A.-G., Berlin.

stant. Da grössere Schwankungen der Lichtquelle sich in unserem Verfahren bemerkbar machen — der Fehler geht prozentual in den Differenzstrom ein —, wurde der Lampenstrom durch ein Ampèremeter kontrolliert.

Die Anordnung ist vor allem zur Messung von Absorptionsänderungen geeignet, also etwa zur Bestimmung des Einflusses von Temperatur und Druck auf die Absorption in verschiedenen Spektralgebieten oder zur Bestimmung von Konzentrationsänderungen. Die Genauigkeit sei an folgendem Beispiel gezeigt: In einem 23 cm langen Gefäss, das mit Cl_2 von 380 mm Druck gefüllt war, gab im blauen Spektralgebiet bei etwa 4720 Å, wo der Extinktionskoeffizient $\alpha = 0{\cdot}0182$ ist, eine Druckänderung von 1 mm einen Ausschlag von zehn Skalenteilen bei einer Ablesegenauigkeit von einem Skalenteil. Die Gesamtabsorption beträgt in diesem Falle 62·1 %, die Absorption von 1 mm 0·5 %. Wegen der einfachen Kompensation kann man auch für kleinere Absorptionswerte dieselbe Genauigkeit rasch einstellen.

Für Sperrschichtphotozellen ist die angegebene Schaltung nicht verwendbar, da der kleine innere Widerstand der Zelle in Grössenordnung von 10 bis 1000 Ohm gegen den Gitterableitewiderstand von 1 Megohm denkbar schlechte Anpassung bedeutet. Die Ankoppelung erfolgte deshalb über einen Eingangstransformator, wobei der eine Pol beider Zellen an den Mittelabgriff geführt wurde (Figur). Die Schaltung unterscheidet sich von der vorhergehenden also nur dadurch, dass die Röhren des Gegentaktverstärkers und wegen der eigenen EMK der Sperrschichtzellen natürlich auch die Photozellenbatterien fehlen. Da der Widerstand der Primärwicklung dem der Sperrschichtzellen angepasst sein soll, während die Sekundärseite dem Gitterwiderstand entspricht, lässt sich ein sehr günstiges Übersetzungsverhältnis von 1:100 wählen. Man benötigt dann nur noch einen Dreiröhrenverstärker, um bei einer Lichtintensität von 10 Millilumen und bei Verwendung von kleinen Kupferoxydulzellen dieselbe Empfindlichkeit zu erhalten. Bei Verwendung einer weissen Lichtquelle konnte die Absorption von 0·03 mm Joddampf bei einem Lichtweg von 5 cm noch festgestellt werden.

Die Proportionalität zwischen Photostrom und Ausschlag am Messinstrument ist nicht streng erfüllt, so dass für Konzentrationsbestimmungen Eichkurven aufgenommen werden müssen. Will man den Extinktionskoeffizienten selbst mit dieser Anordnung bestimmen,

so kann man die Abweichungen von der Geradlinigkeit aus der Eichkurve feststellen und a durch eine Näherungsgleichung ermitteln:

$$\ln \frac{S_0}{S_0 - S} = f\left(\ln \frac{J_0}{J}\right) = f(a \cdot e \cdot l).$$

Hierin ist S_0 der Ausschlag des Instrumentes bei leerem Absorptionsgefäss und S der Ausschlag für den jeweiligen Absorptionswert.

Zusammenfassung.

Zur photometrischen Bestimmung rasch verlaufender Konzentrationsänderungen sind die lichtelektrischen Anordnungen mit optischer Kompensation nach der Nullpunktmethode nicht geeignet. Es wird ein Photometer beschrieben, das mit zwei Zellen, Wechsellicht und Widerstandsverstärkung einen Genauigkeitsgrad von 0·05% erreicht. Es hat ferner den Vorteil, das Arbeiten im beleuchteten Raum zu ermöglichen, auch wenn spektralreines Messlicht von kleiner Intensität verwendet wird.

Die Erfahrungen mit vier verschiedenen Typen von gasgefüllten Photozellen und mit Sperrschichtphotozellen werden wiedergegeben. Die bei hoher Verstärkung von Photoströmen auftretenden Störungen werden diskutiert.

Die Arbeit wurde mit den Mitteln der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften durchgeführt, der ich gleichzeitig für die Gewährung eines Forschungsstipendiums zu danken habe. Herrn Dr. Ing. Krawinkel vom Reichspostzentralamt danke ich für seine Ratschläge beim Bau des Verstärkers, Dr. W. Geffcken, München und cand. phil. Victor, Berlin für ihre Hilfe beim Aufbau und bei den Messungen.

Zur Frage der Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens und der scheinbaren Molrefraktion in verdünnten Lösungen[1]).

Von

W. Geffcken und D. Price.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 3. 34.)

An Hand neuer Messungen im Konzentrationsgebiet zwischen 0·01 bis 1·5 norm. wird die Konzentrationsabhängigkeit von Molvolumen und Molrefraktion einiger Alkalisalze angegeben. Durch Kombination von Ansätzen der klassischen Dissoziationstheorie mit einer von REDLICH und ROSENFELD aus der DEBYEschen Elektrolyttheorie abgeleiteten Beziehung kann auch bei mittelstarken und hydrolysierenden Elektrolyten der Verlauf der Molvolumen-Konzentrationskurven theoretisch gedeutet werden.

Zeichenerklärung.

Ausser den in der XXIII. und XXIX. Mitt. angegebenen Zeichen werden noch folgende benutzt:

J = ionale Stärke $= \sum \frac{c_i z_i^2}{2}$; $w = \sum \frac{\nu_i z_i^2}{2}$; $z = c/m$; a_i = Aktivität der Teilchensorte i; γ = Aktivitätskoeffizient; n, m und c werden neben C_v und C_g dort angewendet, wo eine Unterscheidung von Volum- und Gewichtskonzentration unwesentlich erscheint.

I. Einleitung.

In den Mitteilungen XXIII und XXIX sind Methoden beschrieben worden, die es gestatten, das scheinbare Molvolumen Φ und die Brechungsfunktion Π gelöster Stoffe selbst bei Konzentrationen von nur

[1]) 3. Mitteilung über die Molrefraktion in verdünnten Lösungen. Zugleich XXXIX. Mitt. der „Refraktometrischen Untersuchungen". Von früheren Mitteilungen werden hier zitiert: IX. H. KOHNER, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 427. 1928. X. W. GEFFCKEN und H. KOHNER, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 456. 1928. XII. H. KOHNER und M. L. GRESSMANN, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 137. 1929. XIX a. W. GEFFCKEN, Z. Elektrochem. **37**, 223. 1931. XXII. G. PESCE, Z. physikal. Ch. (A) **160**, 295. 1932. XXIII. W. GEFFCKEN, CH. BECKMANN und A. KRUIS, Z. physikal. Ch. (B) **20**, 398. 1933. XXIX. W. GEFFCKEN und A. KRUIS, Z. physikal. Ch. (B) **23**, 175. 1933. Wegen der öfters erwähnten Dissertation von LÜHDEMANN (München 1933) vgl. die XXX. Mitt. von K. FAJANS, Z. physikal. Ch. (B) **24**, 103. 1934, in der eine nähere Literaturübersicht gegeben ist.

einigen Hundertsteln Mol/Liter mit einer Genauigkeit von wenigen Hundertsteln Kubikzentimeter und damit die Molrefraktion mit einer Unsicherheit von höchstens $^1/_{100}$ cm^3 zu messen. Es wurde damit zunächst bezweckt, selbst bei typisch starken Elektrolyten eine etwaige Konzentrationsabhängigkeit der Molrefraktion in grossen Verdünnungen einwandfrei festzustellen. Im Teil III der vorliegenden Mitteilung soll hierüber kurz berichtet werden[1]). Der IV., ausführlichere Teil hingegen diene zur Betrachtung des Verhaltens des scheinbaren Molvolumens, dessen theoretische Interpretation in letzter Zeit wieder erhöhtes Interesse gewonnen hat[2]).

Es ist zunächst verwunderlich, dass eine so fundamentale und experimentell scheinbar leicht zugängliche Grösse wie die Konzentrationsabhängigkeit des Molvolumens eines gelösten Stoffes nach zahlreichen, zum Teil sehr sorgfältigen Experimentaluntersuchungen aus den 90er Jahren des vorigen Jahrhunderts jahrzehntelang fast jegliches Interesse verloren hatte. Dies wird aber verständlich, wenn man berücksichtigt, dass solche Konzentrationsgänge überwiegend an konzentrierten Lösungen beobachtet wurden, deren Verhalten der theoretischen Deutung auch heute noch grosse Schwierigkeiten bereitet. Man musste sich also in der Hauptsache auf die Auffindung empirischer Gesetzmässigkeiten beschränken[3]). Selbst die überaus präzise Messmethode von Kohlrausch und Hallwachs[4]) erlaubte bei mittelstarken und schwachen Elektrolyten nicht mit hinreichender Genauigkeit in so grossen Verdünnungen zu arbeiten, dass die klassische Dissoziationstheorie ohne wesentliche Korrekturen anwendbar wäre. Eine befriedigende Theorie musste auf jeden Fall die interionischen Kräfte berücksichtigen. Letzteres geschah erst 1931 durch Redlich und Rosenfeld (loc. cit.), die für vollkommen dissoziierte starke Elektrolyte auf Grund der Debyeschen Theorie ein Grenzgesetz ableiten konnten, das für das scheinbare Molvolumen eine lineare Abhängigkeit von der Wurzel aus der Konzentration fordert. Dieses

[1]) Eine ausführliche Darstellung der Ergebnisse wird gemeinsam mit A. Kruis erfolgen. [2]) Vgl. O. Redlich und P. Rosenfeld, Z. physikal. Ch. (A) **155**, 65. 1931; Z. Elektrochem. **37**, 705. 1931. Fr. T. Gucker, J. Am. chem. Soc. **55**, 2709. 1933; Chem. Rev. **13**, 1, 111. 1933. W. Geffcken, Z. physikal. Ch. (A) **167**, 240. 1933. [3]) Vgl. E. Wade, J. chem. Soc. London **75**, 254. 1899. O. Masson, Phil. Mag. (7) **8**, 218. 1929. A. F. Scott und E. Durham, J. physical Chem. **34**, 2035. 1930. W. Geffcken, Naturw. **19**, 321. 1931; Z. physikal. Ch. (A) **155**, 1. 1931. A. F. Scott, J. physical Chem. **35**, 2315. 1931. [4]) F. Kohlrausch und W. Hallwachs, Wied. Ann. **50**, 118. 1893; **53**, 15. 1894. F. Kohlrausch, Wied. Ann. **56**, 185. 1895.

Grenzgesetz stimmt also im wesentlichen mit der MASSONschen Beziehung $\Phi = \Phi_0 + K\sqrt{C}$ überein, präzisiert sie aber dahin, dass die Grösse K lediglich ladungsabhängig, d. h. ausser durch die Eigenschaften des Lösungsmittels nur durch einen universellen Wertigkeitsfaktor $w^{3/2}$ bedingt sei. Der allein hinreichend gesicherte Verlauf der Kurven bei höheren Konzentrationen widersprach augenscheinlich dieser Forderung und so mussten zur Klärung der Frage Messungen an verdünnten Lösungen ausgeführt werden. Die vorliegende Mitteilung enthält neben einigen solcher Messungen auch einen Versuch, diejenigen Fälle theoretisch zu behandeln, bei welchen wegen unvollständiger Dissoziation oder Hydrolyse neben den interionischen Kräften auch das Massenwirkungsgesetz berücksichtigt werden muss.

II. Experimenteller Teil.

Zunächst seien an Hand von Tabelle 1 und Fig. 1 die Resultate unserer Messungen dargestellt. Die Messmethoden und die Auswertung der Resultate sind bereits in XXIII und XXIX genau beschrieben, so dass hier nur noch auf die Herstellung und Analyse der Lösungen eingegangen werden soll.

1. Präparate.

Die für die Messungen verwendeten Salze KCl, NH_4NO_3, Na_2CO_3 und Na_2SO_4 waren Garantieschein-Präparate von de Haën. $NaBr$ wurde durch Kochen einer wässerigen Lösung von Na-Oxalat (de Haën) mit überschüssigem reinstem Brom am Rückflusskühler dargestellt und durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigt. Das Brom wurde durch Kochen von rohem Brom mit KBr-Lösung am Rückflusskühler und Abdestillieren erhalten. Die Herstellung der Stammlösungen (IX, S. 443) erfolgte durch Auflösen der Salze in doppelt destilliertem Wasser.

2. Gehaltsbestimmung.

Die Gehaltsbestimmung der Stammlösungen erfolgte bei $NaBr$, Na_2CO_3 und Na_2SO_4 durch Eindampfen im Vakuum (X, S. 461) und Trocknen bei etwa 300°, bei KCl durch pyknometrische Dichtemessung. Bei NH_4NO_3, Na_2CO_3 und Na_2SO_4 bedienten wir uns der gleichen Stammlösungen, welche G. PESCE (XXII, S. 297) und R. LÜHDEMANN (Dissertation, München 1933) zu Messungen bei höheren Konzentrationen mit dem PULFRICH-Refraktometer und mit Pyknometern benutzt haben. Die Gehaltsbestimmung für NH_4NO_3 und Na_2SO_4 wurde durch LÜHDEMANN (loc. cit., S. 12 und 13) vorgenommen.

Zur Darstellung der Analysengenauigkeit bei $NaBr$ und Na_2CO_3 diene nachstehende Tabelle:

$NaBr$;	5·0378%	5·0395%	5·0395%
Na_2CO_3;	12·3374%	12·3372%	12·3369%
	PESCE		PRICE

Tabelle 1. Scheinbare Molrefraktionen und Molvolumina gelöster Salze.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
C_v	$\sqrt{C_v}$	$t-25{\cdot}00_0$	$g'+z'$	$\frac{\Delta d}{d_0}\cdot 10^6$	$\Delta n\cdot 10^6$	Φ_t	H_t	R_{D_3}	$\Phi_{25{\cdot}00_0}$	$\Phi_{25{\cdot}00_0}-1{\cdot}9\sqrt{C_v}$
				NaBr. 25·0°.						
0	0	—*)	—	—	—	—	—	$12{\cdot}82_0$	$23{\cdot}48$	$23{\cdot}47_5$
$0{\cdot}00590$	$0{\cdot}0768$	—	$0{\cdot}03147$	4694	$84{\cdot}4$	$23{\cdot}6_8$	$39\,0_2$	$12{\cdot}8_8$	$23{\cdot}7$	$23{\cdot}5_5$
$0{\cdot}04717$[1])	$0{\cdot}2172$	—	$0{\cdot}2510_0$	$3744{\cdot}_0$	$666{\cdot}_5$	$23{\cdot}8_5$	$38{\cdot}55$	$12{\cdot}82_1$	$23{\cdot}8_5$	$23{\cdot}4_4$
$0{\cdot}05256$	$0{\cdot}2293$	—	$0{\cdot}2796_5$ ($0{\cdot}2795_4$[2]))	$4169{\cdot}_8$ ($4168{\cdot}_2$)	$741{\cdot}5$	$23{\cdot}89_3$ ($23{\cdot}92_3$[2]))	$38{\cdot}48_3$	$12{\cdot}816$	$23{\cdot}89_3$ ($23{\cdot}92_3$)	$23{\cdot}45_7$ ($23{\cdot}48_7$)
$0{\cdot}09764$	$0{\cdot}3125$	—	$0{\cdot}51849$	$7729{\cdot}_7$	$1373{\cdot}7$	$24{\cdot}053$	$38{\cdot}385$	$12{\cdot}829$	$24{\cdot}053$	$23{\cdot}459$
$0{\cdot}14908$[4])	$0{\cdot}3861$	$-0{\cdot}1_{50}$	$0{\cdot}79072$	$11785{\cdot}_6$	$2091{\cdot}6$	$24{\cdot}169$	$38{\cdot}268$	$12{\cdot}828$	$24{\cdot}184$	$23{\cdot}450$
$0{\cdot}24389$	$0{\cdot}4938$	$-0{\cdot}09_5$	$1{\cdot}29087$	$19232{\cdot}_4$	3407	$24{\cdot}365$	$38{\cdot}08$	$12{\cdot}831$	$24{\cdot}373$	$23{\cdot}435$
$0{\cdot}50721$	$0{\cdot}7122$	$-0{\cdot}06_2$	$2{\cdot}6747_4$	$39806{\cdot}_1$	$7023{\cdot}_3$	$24{\cdot}742_1$	$36{\cdot}70_8$	$12\,832_5$	$24{\cdot}747_5$	$23{\cdot}394_3$
$0{\cdot}88022$[3])	$0{\cdot}9382$	—	$4{\cdot}6273_5$	$68757{\cdot}_3$	12093	$25{\cdot}108_4$	$37{\cdot}349$	$12{\cdot}833$	($25{\cdot}108_4$)	
$1{\cdot}00388$[3]) [4])	$1{\cdot}0019$	$-0{\cdot}20_0$	$5{\cdot}2741_0$	$78326{\cdot}_5$	13765	$25{\cdot}198_3$	$37{\cdot}257$	$12{\cdot}832$	($25{\cdot}214_9$)	
				KCl. 25·0°.						
0	0	—	—	—	—	—	—	—	($26{\cdot}81$)	($26{\cdot}80_5$)
$0{\cdot}009910$	$0{\cdot}0996$	—	$0{\cdot}03175_4$	4736	—	$26{\cdot}99$	—	—	$26{\cdot}99$	$26{\cdot}80$
$0{\cdot}020287$	$0{\cdot}1425$	—	$0{\cdot}06489$	9677	—	$27{\cdot}08$	—	—	$27{\cdot}08$	$26{\cdot}81$
$0{\cdot}060347$	$0{\cdot}2456$	$-0{\cdot}01_0$	$0{\cdot}19223$	28665	$612{\cdot}3$	$27{\cdot}27_9$	$27{\cdot}74$	$11{\cdot}30_4$	$27{\cdot}28_0$	$26{\cdot}81_3$
$0{\cdot}073635$	$0{\cdot}2713$	$-0{\cdot}00_4$	$0{\cdot}23430$[5]) ($0{\cdot}23422$)	34938 (34925)	$747{\cdot}_0$	$27{\cdot}33_2$ ($27{\cdot}35_0$)	$27{\cdot}69$	$11{\cdot}30_7$	$27{\cdot}33_2$ ($27{\cdot}35_0$)	$26{\cdot}817$ ($26{\cdot}835$)
$0{\cdot}803328$	$0{\cdot}8963$	$-0{\cdot}01_5$	$2{\cdot}4908_3$	37074_6	$778{\cdot}_2$	$28{\cdot}627_8$	$26{\cdot}37_3$	$11{\cdot}301$	$28{\cdot}628_8$	$26{\cdot}9248$

Erläuterungen zur Tabelle 1. Spalte 4 enthält die Belastung $g'+z'$ (XXIII, Gl. 10) der Schwimmer in Gramm, aus der man unter Berücksichtigung von $k_1G'_2=67{\cdot}0495$ die Werte der Spalte 5 erhält. t in Spalte 3, 7, 8 und 9 bedeutet die Messtemperatur, der Index $25{\cdot}00_0$ besagt, dass auf diese Temperatur korrigiert ist. D_3 bedeutet die gelbe Heliumlinie. Spalte 12 bei Na_2CO_3 berücksichtigt die Hydrolyse (vgl. S. 95). Über den Zweck der Spalten 11 bzw. 12 vgl. S. 88. Bei den Messungen an $NaBr$ und NH_4NO_3 war die Messmethode für die Dichte noch nicht so weitgehend ausgearbeitet, wie bei den späteren Messungen, so dass die betreffenden Werte etwas weniger sicher sind.

[1]) Messung wurde durch kleine Bläschenentwicklung unsicher gemacht. [2]) Wert wurde nur bei einer Füllung erhalten. [3]) Andere Stammlösung zur Herstellung verwendet. [4]) Hier wurde die Auftriebsgeschwindigkeit (vgl. XXIII, S. 406) noch nicht quantitativ berücksichtigt. [5]) Wasserwert unsicher. *) In der Spalte 3 bedeutet —, dass die Temperatur genau $25{\cdot}00_0$ war.

[1]) Messung wurde durch kleine Bläschenentwicklung unsicher gemacht. [2]) Wert wurde nur bei einer Füllung erhalten. [3]) Andere Stammlösung zur Herstellung verwendet. [4]) Hier wurde die Auftriebsgeschwindigkeit (vgl. XXIII, S. 406) noch nicht quantitativ berücksichtigt. [5]) Wasserwert unsicher. *) In der Spalte 3 bedeutet —, dass die Temperatur genau 25·00₀ war.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
C_c	$\sqrt{C_c}$	$t-25{\cdot}00_0$	$g'+z'$	$\frac{\Delta d}{d_0}\cdot 10^6$	$\Delta n\cdot 10^6$	Φ_t	H_t	R_{D_5}	$\Phi_{25{\cdot}00_0}$	$\Phi_{25{\cdot}00_0}-1{\cdot}9\sqrt{C_c}$
				NH_4NO_3. 25·0°.						
0	0	—	—	—	—	—	—	(15·307)	(47·24)	(47·24)
0·03872	0·1967	—	0·08484	1265·2	—	47·61	—	—	47·61	47·24
0·09046	0·3008	—	0·19761	2946·8	—	$47{\cdot}70_7$	—	—	$47{\cdot}70_7$	47·135
0·19178	0·4379	—	0·41723	6220·6	$1872{\cdot}_8$	47·847	$26{\cdot}63_7$	15·304	47·847	47·015
			0·41711	6218·8		47·856		15·306	47·856	47·024
0·43838	0·6622	$-0{\cdot}01_7$	0·94549	$14090{\cdot}_6$	$4235{\cdot}_5$	$48{\cdot}140_6$	26·335	$15{\cdot}302_2$	$48{\cdot}141_9$	$46{\cdot}883_7$
0·60270	0·7763	—	1·29446	$19285{\cdot}_9$	$5791{\cdot}_0$	$48{\cdot}283_9$	26·179	$15{\cdot}299_6$	$48{\cdot}283_9$	$46{\cdot}809_0$
0·82499[1])	0·9083	$-0{\cdot}06_0$	1·76446	$26278{\cdot}_4$	—	$48{\cdot}429_8$	—	—	$48{\cdot}424_9$	$46{\cdot}699_1$
0·22065	1·1048	—	2·59580	$38633{\cdot}_7$	$11565{\cdot}_0$	$48{\cdot}631_7$	25·763	$15{\cdot}286_6$	$48{\cdot}631_7$	$46{\cdot}532_6$
				$^1/_2\,Na_2SO_4$. 25·0°.						$\Phi_{25{\cdot}00_0}-4{\cdot}3\sqrt{C_c}$
0	0	—	—	—	—	—	—	—	(5·76)	(5·76)
0·009150	0·0956	—	0·03993	595·4	—	6·17	—	—	6·17	5·76
0·010140	0·1007	—	$0{\cdot}04424_5$	$659{\cdot}9$	—	6·17	—	—	6·17	5·74
0·014399	0·1200	—	$0{\cdot}06279_3$	936·4	—	6·20	—	—	6·20	5·68
0·096080	0·3100	—	0·41339	6163·4	1043·0	$7{\cdot}08_8$	$29{\cdot}62_0$	7·542	7·088	5·755
0·142108	0·3769	—	(0·60907)[2])	(9079·4)	1532·3	$(7{\cdot}34_5)$	$29{\cdot}42_0$	$(7{\cdot}55_4)$	(7·345)	(5·724)
			0·60884	9077·5		$7{\cdot}35_9$		$7{\cdot}55_7$	7·359	5·738
0·195014	0·4413	—	0·83248	12406·7	$2081{\cdot}_2$	7·616	$29{\cdot}10_9$	7·546	7·616	5·718
0·331509	0·5758	$-0{\cdot}00\,5$)	1·40338	20906·8	$3477{\cdot}_7$	8·170	28·601	$7{\cdot}555_2$	8·170	5·694
0·536364[3])	0·7324	$-0{\cdot}01$	2·24866	33476·5	$5503{\cdot}_0$	$(8{\cdot}822_1)$	27·954	$7{\cdot}556_1$	(8·882)	(5·673)
0·908620	0·9532	$-0{\cdot}03(5)$	$3{\cdot}7547_6$	55830·7	$9028{\cdot}_4$[4])	$9{\cdot}790_5$	27·940	$7{\cdot}567_4$	$9{\cdot}793_4$	$5{\cdot}694_6$
$1{\cdot}46563_2$	1·2107	$-0{\cdot}02(5)$	$5{\cdot}9545_3$	$88383{\cdot}_3$	$14013{\cdot}_8$	$10{\cdot}932_2$	25·979	$7{\cdot}583_9$	$10{\cdot}934_6$	$5{\cdot}728_6$
0·98302	0·9915	—	—	—	$9709{\cdot}_2$	$9{\cdot}962$[7])	26·875	$7{\cdot}568_8$	9·962	—
$1{\cdot}22643$[5])	1·106	—	—	—	$11909{\cdot}_8$	$10{\cdot}465$[5])	26·402	$7{\cdot}575_3$	10·467	—
1·76854	1·3300	—	—	—	$(16586{\cdot}_8)$[6])	11·471[7])	25·452	7·5864	11·471	5·881

[1]) Messung musste vorzeitig wegen Bruch einer Zuleitung abgebrochen werden. [2]) Wert für die beiden ersten Füllungen. [3]) Konzentration unsicher wegen Irrtum im Protokoll. [4]) Mit dem PULFRICH-Refraktometer ergab sich $\Delta n = 0{\cdot}00903$. [5]) Lösung wurde von LÜHDEMANN (loc. cit.) hergestellt und mit PULFRICH-Refraktometer und Pyknometer gemessen ($\Delta n = 0{\cdot}01193$, $\Phi = 10{\cdot}465$). [6]) Kammer neu gekittet, Ordnung der beobachteten Interferenzen aus Messungen von LÜHDEMANN berechnet. [7]) Interpoliert.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
C_v	$\sqrt{C_v}$	$t - 25{\cdot}00°$	$g' + z'$	$\frac{\Delta d}{d_0} \cdot 10^6$	$\Delta n \cdot 10^6$	Φ_t	Π_t	R_{D_3}	$\Phi_{25{\cdot}00_0}$	$\Phi_{25{\cdot}00_0} - 4{\cdot}0\sqrt{C_v}$	$\Phi^0_{25{\cdot}00_0} - 4{\cdot}0\sqrt{C_v}$
					$^1/_2\ Na_2CO_3$, 25·0°.						
0	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0·023199	0·1523	− 0·00$_3$	0·08664$_7$	1292·2	—	− 2·55$_4$	—	—	− 2·55$_4$	− 3·16$_3$	− (3·37)
0·028674	0·1693	− 0·01$_7$	0·10703	1596·1	—	− 2·50$_8$	—	—	− 2·50$_7$	− 3·18$_1$	− 3·32$_9$
0·109353[1])	0·3307	− 0·00$_5$	0·40439	6029·2	1300·$_8$	− 1·981	32·45$_3$	6·261	− 1·981	− 3·304	− 3·324
0·159103	0·3989	− 0·00$_1$	0·58558	8729·4	1877·$_8$	− 1·711	32·195	6·263	− 1·711	− 3·307	− 3·368
0·415893	0·6449	− 0·01$_2$	1·50479	22415·$_7$	4768·$_8$	− 0·742$_7$	31·248	6·268	− 0·741$_7$	− 3·321$_3$	− 3·358
0·62334$_7$	0·7895	− 0·00$_2$	2·2324$_2$	33235·$_2$	7027·$_4$	− 0·162$_3$	30·701	6·274$_6$	− 0·162$_1$	− 3·320$_1$	− 3·347$_7$
1·01971$_1$	1·0100	− 0·00$_2$	3·59017	53390·$_4$	11160·$_7$	0·796$_7$	29·764	6·279$_3$	0·796$_5$	− 3·242$_1$	− 3·341
1·30976$_3$	1·1445	− 0·00$_2$	4·56318	67807·$_1$	14084·$_1$	1·384$_5$	29·215	6·287$_1$	1·384$_7$	− 3·193$_3$	− 3·257
2·62109	1·6186	—	—	—	26297·$_2$	3·55$_3$[2])	27·147	6·308	—	− 2·92$_1$	− 3·206
										− 2·92$_8$	− 2·92$_8$

[1]) Konzentrationsbestimmung nicht ganz sicher. [2]) Molvolumen aus den Messungen von G. Pesce (XXII, S. 297) interpoliert.

Die Gehaltsbestimmung für KCl ist mit einer relativen Unsicherheit von $\pm 0{\cdot}05\%$ behaftet.

III. Die Molrefraktion von gelösten Salzen in verdünnten Lösungen.

In XXIX wurde bereits für die drei Salze $NaCl$, KCl und NH_4NO_3 der Verlauf der Molrefraktion bis hinab zu Konzentrationen von einigen Hundertsteln normal graphisch wiedergegeben. Die dort verwerteten Brechungsindexmessungen waren gemeinsam mit A. Kruis mit Hilfe der endgültigen apparativen Anordnung ausgeführt, während die hier mitgeteilten Δn-Werte noch mit Hilfe des ersten primitiven Modells der „Drehkammer" (Länge 1 cm) gewonnen worden sind[1]). Doch bieten diese Messungen gegenüber den neueren mit Kruis ausgeführten insofern einen gewissen Vorteil, als sie an der gleichen Lösung und bei der gleichen Temperatur ausgeführt worden sind, wie die zugehörigen Dichtemessungen. Dadurch wirken sich Konzen-

[1]) Bei einigen Messungen an $NaBr$ konnte eine 10 cm lange Kammer verwendet werden, bei welcher Glasröhren in einem Kupferkern eingezogen waren. Diese Kammer wurde leider nach kurzer Zeit infolge eines Sprunges in einem der Glasrohre unbrauchbar.

trationsfehler beim Herstellen der Lösung in den angegebenen Refraktionswerten[1]) schwächer aus. Dagegen sind die angegebenen Φ-Werte weniger zuverlässig[2]) als bei den übrigen Messungen. Da indessen die Refraktionswerte auf einer glatten, angenähert linearen Kurve liegen, so scheint es angängig, den genauen Verlauf der Φ-Kurve umgekehrt aus der inter- bzw. extrapolierten Refraktionskurve und den mit A. KRUIS gemessenen sehr genauen Π-Werten zu bestimmen. In Fig. 1 sind auch die auf diese Weise berechneten Punkte eingetragen.

Der Konzentrationsverlauf der scheinbaren Molrefraktion gelöster Elektrolyte lässt auf Grund der bisherigen Messungen bis etwa 0·1 norm. hinab drei Typen unterscheiden.

1. Im Falle von NH_4NO_3 erfolgt bis wenigstens 0·1 hinab keine nennenswerte Änderung des im Gebiete zwischen 5 norm. und 1 norm. gültigen linearen Anstieges.

2. Bei Na_2SO_4 und Na_2CO_3, deren Refraktion bereits bei grossen Konzentrationen mit steigender Verdünnung sinkt, bleibt dieser Gang dem Vorzeichen nach erhalten, dürfte aber mit fallender Konzentration etwas steiler werden.

3. Bei den bisher im verdünnten Gebiet gemessenen Alkalihalogeniden $NaCl$, KCl und $NaBr$, bei welchen bei grossen Konzentrationen ein Ansteigen der Refraktion mit steigender Verdünnung auftritt, zeigt sich zwischen 0·5 und 1 norm. ein deutliches Maximum[3]). Trägt man die Differenz zwischen gemessenen und geradlinig aus dem Verlauf bei hohen Konzentrationen extrapolierten Refraktionswerten gegen die Konzentration auf, so erhält man für die erwähnten Alkalihalogenide weitgehend ähnliche Kurven, die für die extreme Differenz bei $c = 0$ etwa 0·03 cm^3 ergeben.

Über den Konzentrationsgang unterhalb 0·1 norm. lässt sich einstweilen noch keine sichere Aussage machen. Die ausführliche Diskussion der erhaltenen Refraktionswerte wird demnächst gemeinsam mit A. KRUIS in dieser Zeitschrift erfolgen.

---

[1]) Insbesondere gilt dies für NH_4NO_3, wo ein Fehler in der Konzentration von 1‰ die Refraktion erst um 0·001 cm^3 fälscht (IX, S. 438). Nun ist aber gerade bei NH_4NO_3 die Konzentrationsbestimmung wenig genau, da wir mit einer sehr konzentrierten Stammlösung arbeiteten und zur Einwaage eine noch ziemlich primitive Mikrowägebürette benutzten. [2]) Insbesondere der Punkt für die verdünnteste Lösung dürfte zu hoch liegen. [3]) Betreffend der Stärke dieses Maximums vgl. die Bemerkung von K. FAJANS und W. GEFFCKEN [Z. physikal. Ch. (B) **23**, 428. 1933] zu der Mitteilung von A. E. BRODSKY und J. M. SCHERSCHEWER [Z. physikal. Ch. (B) **23**, 412. 1933].

IV. Das scheinbare Molvolumen verdünnter Lösungen.

1. Das Molvolumen starker Elektrolyte.

Die grundsätzliche Frage: „Münden alle Molvolumen—$\sqrt{C}$-Kurven (vgl. S. 83) in eine universelle, nur ladungsbedingte Grenzgerade ein?“ lässt sich natürlich rein experimentell[1]) nie exakt beantworten. Man wird lediglich mit mehr oder weniger grosser Genauigkeit eine Annäherung der Kurven an die Grenzgerade angeben können[2]).

Aus XXIII, Fig. 4 und XXIX, Fig. 2 ergab sich bereits, dass bei genügend genauen Messungen die Geraden der MASSONschen Regel[3]) durch schwach S-förmig gekrümmte Kurven zu ersetzen sind. Derartige Feinheiten kommen natürlich besonders deutlich zum Ausdruck, wenn man sie als Abweichungen von einer idealisierten Grundform der Kurve, im vorliegenden Falle der Grenzgeraden, ansieht und diese Abweichungen für sich einer quantitativen Analyse unterwirft.

Am einwandfreiesten geschieht dies durch die Betrachtung der nach $\sqrt{C}$ abgeleiteten Funktion, deren Ordinatenabschnitt ja unmittelbar die Grenzneigung — natürlich mit der prinzipiellen Unsicherheit jeder Extrapolation behaftet — ergibt. Doch erfordert ein solches Verfahren eine sehr genaue Kenntnis des Kurvenverlaufes, also eine grosse Zahl von Messpunkten.

Bequemer ist es, die Funktion $\Phi-\beta\sqrt{C_v}$ mit verschiedenen Werten des Parameters β gegen die Konzentration aufzutragen und unter ihnen diejenige auszuwählen, deren Neigung bei kleinen Konzentrationen konstant erscheint[4]). Versucht man dies bei den bisher gemessenen Alkalihalogeniden *NaCl*, *NaBr* und *KCl*, so erhält man für β innerhalb eines recht geringen Unsicherheitsintervalls (vgl. Fig. 1) den nämlichen Wert $1{\cdot}9\ \mathrm{cm}^3/\sqrt{C_v}$[5]). Für 1-2-wertige Elektrolyte ergibt sich daraus[6])

[1]) Vgl. die Diskussion von E. LANGE, Z. Elektrochem. **37**, 699. 1931. [2]) Vgl. O. REDLICH und P. ROSENFELD, Z. Elektrochem. **37**, 705. 1931, Fig. 1 bis 3. [3]) Vgl. W. GEFFCKEN, Z. physikal. Ch. (A) **155**. 1931, Fig. 1 bis 18. [4]) Eine derartige Darstellung ist insbesondere auch für Interpolationszwecke wertvoll. — Ihr Sinn liegt darin, dass man wegen der geringen Veränderlichkeit von $d\Phi/d\sqrt{C_v}$ im Gebiet grosser Konzentrationen (z. B. von 1 bis 5 norm.) annimmt, dass bei einer Reihenentwicklung von Φ (nach $\sqrt{C_v}$) $\Phi=\Phi_0+\beta_1 C_v^{1/2}+\beta_2 C_v+\beta_3 C_v^{3/2}+\ldots$. in einem Gebiet etwa unterhalb $C_v=0{\cdot}2$ die Glieder von $\beta_3 C_v^{3/2}$ an keinen wesentlichen Beitrag mehr liefern. [5]) Die Differenz $\Phi_{NaBr}-\Phi_{NaCl}$ ist merkwürdigerweise bis hinauf zur Konzentration 3 norm. streng proportional mit C_v. Es soll noch untersucht werden, ob diesem Verhalten eine allgemein gültige Gesetzmässigkeit zugrunde liegt. [6]) Der Wertigkeitsfaktor bei Auftragung des Äquivalentvolumens gegen $\sqrt{C}$ (statt des Molvolumens gegen $\sqrt{m}$) beträgt $(w/z)^{3/2}=1{\cdot}84$.

als Grenzneigung $3{\cdot}5\ \mathrm{cm}^3/\sqrt{C_v}$, was mit dem experimentell[1]) für $^1/_2\,SrCl_2$ erhaltenen Wert übereinstimmt. Im Widerspruch mit diesen Zahlen steht der Wert $4{\cdot}3$ für $^1/_2\,Na_2SO_4$, der vermutlich mit der etwas geringeren Symmetrie der Sulfationen zusammenhängt[2]). Die Zuverlässigkeit der nach obiger Methode bestimmten Grenzneigungen wird natürlich sehr wesentlich erhöht werden, wenn einmal direkte,

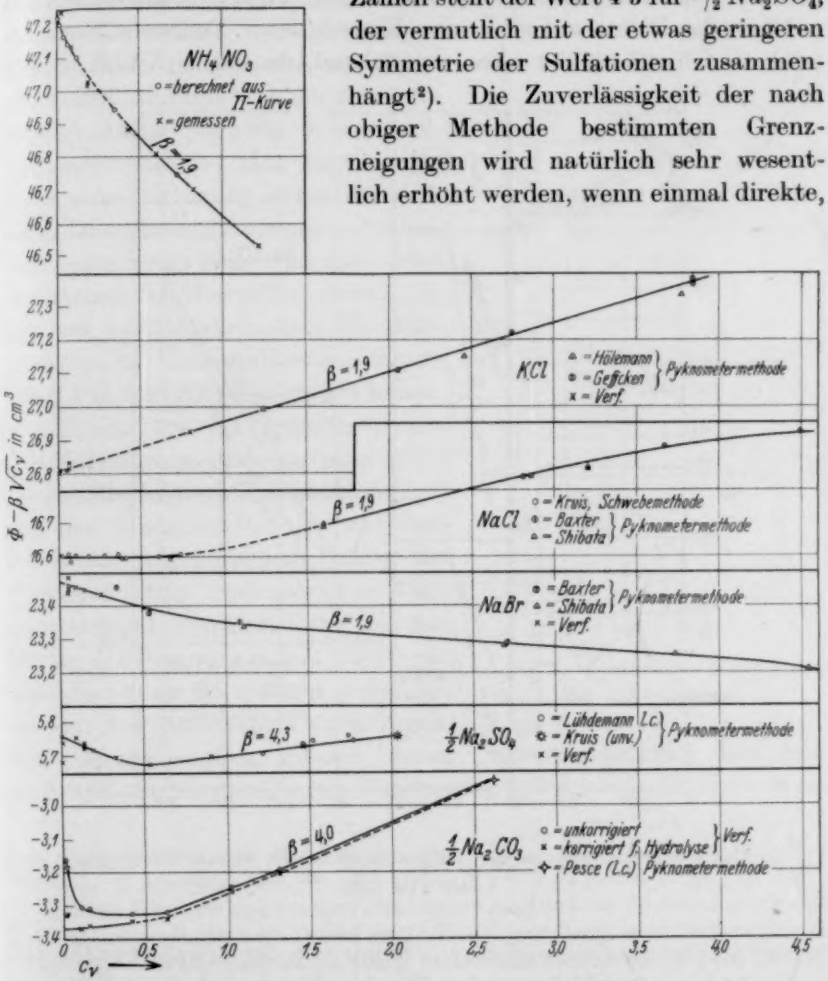


Fig. 1. Die Konzentrationsabhängigkeit der Funktion $\Phi - \beta\sqrt{C_v}$[3]).

[1]) Nach freundlicher Mitteilung von Herrn A. Kruis. [2]) Bei NH_4NO_3 ist die Bestimmnug der Grenzneigung zu unsicher, um mehr als eine qualitative Annäherung an den theoretischen Wert feststellen zu können. [3]) Die pyknometrisch gemessenen Punkte sind, falls nicht anders vermerkt, der Zusammenstellung von W. Geffcken (Z. physikal. Ch. (A) **155**, 1. 1931) entnommen. In der Beschriftung der Fig. 1, 2, 3, 5 soll es statt C_v heissen C_v.

genügend genaue Messungen für Konzentrationen unterhalb 0·01 norm. zur Verfügung stehen.

Die bisher empfindlichsten Messungen von LAMB und LEE[1]), bei welchen die Dichte auf etwa eine Einheit der 7. Dezimale bestimmt wird, sind hierfür leider nicht ausreichend, da wie in XXIII, S. 401

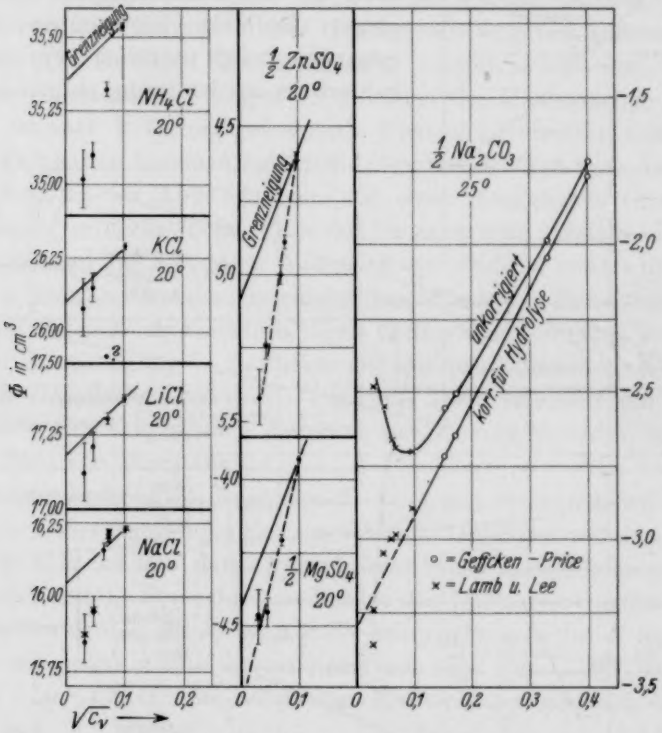


Fig. 2. Das scheinbare Molvolumen einiger Salze in sehr grosser Verdünnung nach LAMB und LEE.

betont wurde, die Genauigkeit von Φ nur von der prozentualen Genauigkeit von Δd abhängt. Aus Fig. 2 sieht man, dass im Falle von *KCl* und *LiCl* eine Unsicherheit in β von wenigstens 50% besteht[2]).

[1]) A. LAMB und F. LEE, J. Am. chem. Soc. **35**, 1666. 1923. [2]) Die von uns angegebene verbesserte Methode dürfte dagegen bei entsprechend vergrösserter Dimensionierung die notwendige Genauigkeit zu erreichen gestatten, da die wesentlichsten Fehlerquellen der Originalmethode durch das Differentialverfahren eliminiert werden.

2. Das Molvolumen mittelstarker Elektrolyte.

Die REDLICHsche Beziehung liefert, wie gezeigt, eine befriedigende Darstellung der Verhältnisse in genügend verdünnten Lösungen starker Elektrolyte, versagt dagegen z. B. im Falle von Schwefel- oder Phosphorsäure, wo unterhalb 0·5 norm. ein rapider Abfall (vgl. Fig. 3) des Molvolumens einsetzt. Hier liegt es also nahe, eine Ergänzung durch die klassische Dissoziationstheorie einzuführen. Von besonderem Wert war uns hierbei eine Arbeit von NOYES und SHERILL[2]), die aus Leitfähigkeit und Überführungszahlen Dissoziationskonstanten für H_3PO_4 und HSO_4^- bestimmt haben.

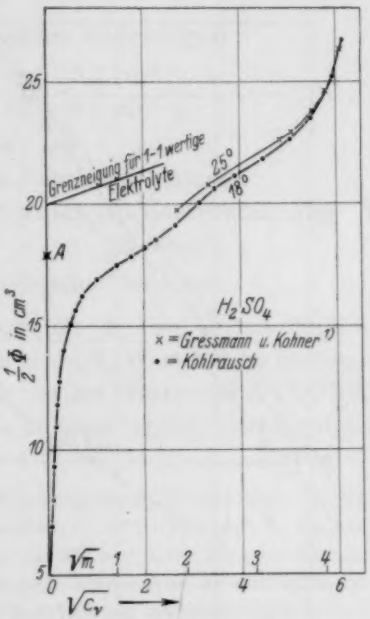


Fig. 3. Scheinbares Molvolumen der Schwefelsäure.

Macht man die Annahme, dass das Molvolumen eines gelösten neutralen Stoffes praktisch unabhängig[3]) von der Konzentration ist und dass durch die interionischen Kräfte die Elektrostriktion analog der von REDLICH angegebenen Beziehung um den Betrag $k \cdot J^{3/2}/m$ vermindert wird[4]), so wird die Grösse $\Phi - k \cdot J^{3/2}/m$ gegen den wahren Assoziationsgrad aufgetragen, eine Gerade ergeben müssen, deren Ordinatenabschnitt dem Molvolumenwert bei unendlicher Verdünnung entspricht, während aus der

---

[1]) H. KOHNER und M. L. GRESSMANN, XII. [2]) A. A. NOYES und M. S. SHERILL, J. Am. chem. Soc. **48**, 1861. 1926. [3]) Vgl. jedoch S. 98 und Fig. 5.

[4]) In dieser Form, die sich aus dem DEBYEschen Ausdruck für die freie Energie einer beliebig zusammengesetzten Ionenlösung ableiten lässt, kann man die REDLICHsche Beziehung etwas allgemeiner ausdrücken. Sie entsteht dadurch aus Gl. 1 von REDLICH und ROSENFELD [Z. physikal. Ch. (A) **155**, 67. 1931], dass man (m = Mol/Liter)

$$w^{3/2} \cdot m^{1/2} = \left(\sum \frac{\nu_i z_i^2}{2} \right)^{3/2} \cdot m^{1/2} = \left(\sum \frac{\nu_i m z_i^2}{2} \right)^{3/2} \cdot \frac{1}{m}$$

setzt und berücksichtigt, dass der Ausdruck $\nu_i m$ jetzt die Konzentration der i-ten Ionenart bedeutet. Man kann natürlich auch die ursprüngliche Gleichung von REDLICH und ROSENFELD benutzen, muss dann aber berücksichtigen, dass bei unvollständiger Dissoziation die ν_i-Werte, also auch die w-Werte konzentrationsabhängig werden. Der Ausdruck dw/dP wurde in den anschliessenden Rechnungen vernachlässigt.

Neigung sich die Volumänderung beim Übergang z. B. von $(H^+)_0 + (SO_4^{2-})_0 \rightarrow (HSO_4^-)_0$ ergibt. (Der Index 0 soll andeuten, dass dieser Übergang in unendlich verdünnter Lösung gedacht ist.) In Fig. 4 sind die aus den Messungen von KOHLRAUSCH und HALLWACHS (loc. cit.) berechneten Werte von $\Phi - k \cdot J^{3/2}/m$ gegen die der Arbeit von NOYES und SHERILL entnommenen Assoziationsgrade $1-\alpha$ aufgetragen. Die resultierenden Kurven sind innerhalb der Fehlergrenzen geradlinig. Es ergibt sich so für den Übergang $(H^+)_0 + (SO_4^{2-})_0 \rightarrow (HSO_4^-)_0$ eine Volumvergrösserung von etwa 25 cm³, für $(H^+)_0 + (H_2PO_4^-)_0 = (H_3PO_4)_0$ eine solche von etwa 12·5 cm³ [1]).

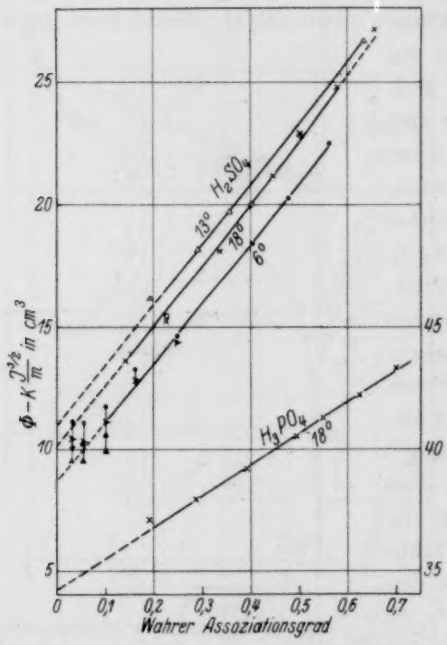


Fig. 4. Die Funktion $\Phi - kJ^{3/2}/m$ in Abhängigkeit vom wahren Assoziationsgrade.

Um so verwunderlicher erscheint deshalb, dass KOHLRAUSCH im Falle der Essigsäure beim Übergang zu sehr grossen Verdünnungen ($< 0{\cdot}002$ norm.) nach einem schwachen Abfall des Molvolumens [2]) einen Wiederanstieg festgestellt hat. KOHLRAUSCH bezweifelt selbst die Realität eines solchen Verlaufes und führt ihn auf geringe basische Verunreinigungen des verwendeten Wassers zurück. Dass auch im Falle der Essigsäure ein starker und steiler Abfall des Molvolumens eintreten muss, beweist eine Berechnung des Molvolumenwertes für unendliche Verdünnung auf Grund des Additivitätsprinzipes.

[1]) Für $(H^+)_0 + (HSO_4^-)_0$ erhält man also den Wert 35 cm³ (in Fig. 3 als A eingezeichnet). Zu dem gleichen Ergebnis gelangt man durch Betrachtung der $\Phi - \sqrt{C}$-Kurve oberhalb etwa 4 m. Hier ist die Schwefelsäure praktisch einbasisch (vgl. L. A. WOODWARD, Physikal. Z. **32**, 777. 1931). Die Steilheit der $\Phi - \sqrt{C}$-Kurve entspricht einem 1-1-wertigem Elektrolyt (vgl. Fig. 3) und eine lineare Extrapolation führt zu einem Wert 34 cm³ für $(H^+)_0 + (HSO_4^-)_0$. Man könnte also den Assoziationsgrad direkt aus der Molvolumen-Konzentrationskurve bestimmen.

[2]) Vgl. Fig. 5.

Für die Änderung des Volumens beim Neutralisieren von 1 Mol 1 norm. Säure mit 1 norm. $NaOH$ gibt z. B. SASLAWSKY[1]) folgende Werte an:

Essigsäure = 5·3 cm³, Salzsäure = 9·8 cm³.

Diese Werte entsprechen den folgenden Gleichungen:

$$Na^+ + OH^- + HAc = H_2O + Na^+ + Ac^- - 5{\cdot}3 \text{ cm}^3 \text{ [2])}$$
$$Na^+ + OH^- + H^+ + Cl^- = H_2O + Na^+ + Cl^- - 9{\cdot}8 \text{ cm}^3 \text{ [1])}$$
$$HAc - H^+ - Cl^- = Ac^- - Cl^- + 4{\cdot}5 \text{ cm}^3 \text{ [2]) [1])}$$
$$HAc = Ac^- + H^+ \begin{cases} + 4{\cdot}5 \text{ cm}^3 & \text{bei 1 norm.} \\ + 6{\cdot}4 \text{ cm}^3 & \text{bei unendlicher Verdünnung [3]),} \end{cases}$$

wobei die Symbole Na^+ usw. die Molvolumina bedeuten.

Für Ameisensäure findet LÜHDEMANN (loc. cit.) auf Grund direkter Messungen bei höheren Konzentrationen einen Φ_0-Wert für die undissoziierte Säure von 34·2 cm³, während sich aus den Werten für $HCOONa$, $NaCl$ und HCl für die dissoziierte Säure 26·0 cm³ ergibt, also ebenfalls eine Differenz von 8 cm³.

Wendet man das gleiche Verfahren zur Bestimmung des Φ_0-Wertes von $^1/_2 H_2SO_4$ an, so ergibt sich aus den für 25° gültigen Φ_0-Werten: — HCl = 18·0 cm³, $^1/_2 Na_2SO_4$ = 5·9 cm³, $NaCl$ = 16·6 cm³ — der Wert 7·3 cm³ für 25° und unter Berücksichtigung des Temperaturkoeffizienten[4]) etwa 6·3 cm³ für 18°. Dieser Wert ist aber beträchtlich höher als der aus Fig. 4 extrapolierte von 5 cm³ und es scheint hier ein Irrtum in den KOHLRAUSCHschen Messungen bei 18° vorzuliegen[5]). Berücksichtigt man nämlich, dass die Dissoziation von HSO_4^- in H^+ und SO_4^{2-} unter Wärmeabgabe von 6 kcal erfolgt[6]), so lässt sich auch der Dissoziationsgrad für andere Temperaturen

---

[1]) J. J. SASLAWSKY und E. G. STANDEL, Z. anorg. Ch. **186**, 171. 1930. [2]) Vgl. Fig. 5. [3]) Obige Rechnung gilt natürlich nur für den Fall der Additivität der Ionenvolumina, die indessen bei 1 norm. schon ziemlich weitgehend erfüllt ist und berücksichtigt eine durchschnittliche Änderung der Elektrostriktion zwischen 0 und 1 norm. von etwa 1·9 cm³ für 1-1-wertige Elektrolyte. [4]) Berechnet aus älteren Messungen (vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen **1**, 430ff. 1923). [5]) Es wäre denkbar, dass die von NOYES und SHERILL für a angegebenen Werte noch einer geringen Korrektur bedürfen. Nach K. BENNEWITZ, C. WAGNER und K. KÜCHLER (Physikal. Z. **30**, 623. 1929) tritt ja bei Mischungen verschiedener Elektrolyte eine Beeinflussung der gegenseitigen Ionenbeweglichkeit ein, welche z. B. in dem Sinne wirkt, dass die Beweglichkeit des H-Ions erniedrigt erscheint. Eine entsprechende Korrektur würde also zu einem höheren Wert für die Dissoziation des HSO_4^- bzw. zu einen höheren Wert von Φ_0 führen. (Betreffs der Berücksichtigung einer durch Dipole hervorgerufenen Elektrostriktion, vgl. S. 98.) [6]) Die Neutralisationswärme von 1 norm. H_2SO_4 ist um diesen Betrag grösser als die von HCl oder HNO_3.

berechnen. Die so unter Benutzung der Messungen von KOHLRAUSCH bei 6° und 13° erhaltenen Kurven[1]) stimmen weit besser mit dem theoretisch zu erwartenden Verlauf überein[2]).

3. Der Hydrolyse-Effekt.

Ein besonders interessantes Beispiel einer Abweichung von der REDLICHschen Theorie bietet das Molvolumen von Na_2CO_3, für welches KOHLRAUSCH und HALLWACHS, sowie LAMB und LEE ein Minimum bei etwa 0·01 norm. finden, wobei der Anstieg zu höheren Verdünnungen sehr steil ist. Auch bei den eigenen Messungen (vgl. Fig. 1 und 2), welche nur bis etwa 0·02 norm. hinab ausgeführt wurden, ist eine Krümmung der Kurve im angegebenen Sinne festzustellen. LAMB und LEE deuten diesen Effekt als Hydrolyse. Diese Auffassung lässt sich nun auch quantitativ stützen. Für die Hydrolyse von 1 Mol Na_2CO_3 nach dem Schema[3])

$$\underbrace{2\,Na^+ + CO_3^{2-}}_{-6{\cdot}8^4)} + \underbrace{H_2O}_{18{\cdot}0} = \underbrace{HCO_3^- + Na^+}_{20{\cdot}6^5)} + \underbrace{OH^- + Na^+}_{-6{\cdot}6^6)}$$

gelten für unendliche Verdünnung die angegebenen Molvolumenwerte, d. h. bei der Hydrolyse vergrössert sich das Volumen um etwa 2·8 cm³.

---

[1]) Man beachte, dass in Fig. 4 die Werte für 18° zum Teil tiefer als diejenigen für 13° liegen, was unrichtig erscheinen muss. [2]) Die Berechnung des Dissoziationsgrades für andere Temperaturen lässt sich leicht folgendermassen durchführen. Man setzt:

$$k = \frac{a_{H^+} \cdot a_{SO_4^{2-}}}{a_{HSO_4^-}} = \frac{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{SO_4^{2-}}}{\gamma_{HSO_4^-}} \cdot \frac{c_{H^+} \cdot c_{SO_4^{2-}}}{c_{HSO_4^-}}$$

und berücksichtigt, dass der die γ enthaltende Ausdruck praktisch temperaturunabhängig ist. Dann ergibt sich für zwei verschiedene Temperaturen

$$\left(\frac{c_{H^+} \cdot c_{SO_4^{2-}}}{c_{HSO_4^-}}\right)_1 : \left(\frac{c_{H^+} \cdot c_{SO_4^{2-}}}{c_{HSO_4^-}}\right)_2 = \frac{k_1}{k_2}.$$

Nun ist aber

$$\frac{c_{H^+}}{m} = 1 + \alpha;\quad \frac{c_{SO_4^{2-}}}{m} = \alpha;\quad \frac{c_{HSO_4^-}}{m} = 1 - \alpha,$$

also

$$\frac{(1+\alpha_1)\,\alpha_1\,(1-\alpha_2)}{(1+\alpha_2)\,\alpha_2\,(1-\alpha_1)} = \frac{k_1}{k_2}.$$

Durch Auflösen dieser Gleichung und Einsetzen der Werte k_1/k_2, welche sich aus der VAN 'T HOFFschen Isochore ergeben, erhält man den gesuchten Assoziationsgrad. [3]) Die zweite Hydrolysestufe kommt wie unten gezeigt wird, für einen Volumeffekt selbst bei den von LAMB und LEE gemessenen Verdünnungen noch nicht in Betracht. [4]) Vgl. Tabelle 1. [5]) Berechnet aus Angaben in den Critical Tables III, S. 83. [6]) Berechnet nach Messungen von W. R. BOUSFIELD, H. C. JONES u. a. (vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen 1, 400 und 421).

Zur Berechnung des Hydrolysegrades dienen die fünf Gleichungen:

$$\frac{[CO_3^{--}][H^+]}{[HCO_3^-]} = k_1, \quad (1) \qquad \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} = k_2, \quad (2) \qquad [H^+][OH^-] = 10^{-14}, \quad (3)$$

$$[OH^-] = [H^+] + [HCO_3^-] + 2\,[H_2CO_3], \quad (4)$$

$$m = [CO_3^{--}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3]. \quad (5)$$

(Klammern ohne Strich bedeuten Konzentrationen, Klammern mit wagerechtem Strich Aktivitäten.) Aus 2, 3 und 4 folgt unter Berücksichtigung von k_2 = etwa $3 \cdot 10^{-7}$ [1]) und $[H^+] < 10^{-10}$ [2]).

$$\frac{10^{-14} \cdot \gamma_{OH^-}}{[H^+]} (=) [OH^-] (=) [HCO_3^-].$$

Die Hydrolyse geht also praktisch nur bis zum HCO_3^-. Dann geht (5) über in:

$$m = [CO_3^{--}] + [HCO_3^-]. \quad (5a)$$

Führt man noch die entsprechenden Aktivitätskoeffizienten γ ein, so erhält man schliesslich für den Hydrolysengrad h

$$h = \frac{[HCO_3^-]}{m} = \frac{1}{k \cdot f \cdot C_v} \cdot (1 + \sqrt{2\,kfC_v} + 1),$$

wo

$$f = \frac{\gamma_{HCO_3^-} \cdot \gamma_{OH^-}}{\gamma_{CO_3^{--}}}$$

ist und $k = k_1 \cdot 10^{14}$ bedeutet. Die Werte für f, welche aus der DEBYEschen Theorie berechnet wurden [3]), sind in Tabelle 2 angegeben. Die Konstante k wurde aus dem bei LANDOLT-BÖRNSTEIN (2, 1171. 1923) angegebenen Hydrolysegrad für 0·001 m zu $5{\cdot}5 \cdot 10^{-11}$ bzw. $10 \cdot 10^{-11}$ für 25° bzw. 18° berechnet [4]). Die für die Hydrolyse korrigierten [5]) Werte

---

[1]) Vgl. S. 95, Anmerkung 4. [2]) Gültig für die bei Molvolumenmessungen in Frage kommenden Konzentrationen. [3]) Es wurde also $\log \gamma = -$ const $z_i^2 \sqrt{2J}$ gesetzt, also $\log f = 2$ const $\sqrt{2J}$ und wegen $2J(=)6\,m$; $\log f = 2 \cdot 0{\cdot}345 \sqrt{6\,m}$. $2J$ bewegt sich zwischen 4 und $6\,m$, da aber in Lösungen, wo die Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten wesentlich wird, die Hydrolyse nur noch schwach ist, lässt sich die obige Vereinfachung benutzen. [4]) Berechnet man den Hydrolysengrad für die höheren, in den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN angegebenen Konzentrationen, so erhält man Werte für den wahren Hydrolysengrad, die, mit dem Aktivitätskoeffizienten des H-Ions in diesen Lösungen multipliziert, sehr gut mit den in den Tabellen angegebenen Werten übereinstimmen. Aus diesem Grunde erscheint der Wert $1{\cdot}3 \cdot 10^{-11}$ für k_1 (18°) in L. MICHAELIS, Die Wasserstoffionenkonzentration, S. 28, Berlin 1922, irrtümlich. [5]) Der für die Volumvergrösserung bei der Hydrolyse eines Äquivalentes Na_2CO_3 angenommene Wert 1·4 cm³ ist einstweilen noch mit einer Unsicherheit von schätzungsweise 20% behaftet, da die Dichtemessungen an $NaHCO_3$-Lösungen wenig genau sind.

sind in den Fig. 1 und 2 aufgetragen und verlaufen jetzt ganz analog wie bei den übrigen Salzen, wobei sich für β bei 25° der Wert 4·0 ergibt (vgl. S. 88).

Tabelle 2. Hydrolyse von Na_2CO_3.

	C_v	f	h in %		C_v	f	h in %
Lamb	$0{\cdot}00076_3$	1·077	63	Geffcken	0·0232	1·23	11·9
u.	95_3	1·085	55	u. Price	0·0287	1·26	10·0
Lee	0·001900	1·123	$35{\cdot}_7$	$t=25°$	0·1094	1·57	$4{\cdot}6_0$
$t=18°$	3780	1·175	23·6		0·1591	1·73	$3{\cdot}6_7$
	4714	1·197	20·6		$0{\cdot}415_9$	(2·43)	(1·89)
	9294	1·30	13·7				

Während im Falle von Na_2CO_3 die Hydrolyse mit einer Volumvergrösserung verbunden ist, ist bei der Hydrolyse von Metallionen auch der umgekehrte Effekt denkbar. Beim $MgSO_4$ und insbesondere beim $ZnSO_4$ wird nach den Messungen von Lamb und Lee in grossen Verdünnungen (vgl. Fig. 2) die theoretische Grenzneigung bedeutend überschritten, was wohl durch einen Hydrolyseeffekt erklärbar ist[1]).

4. Diskussion systematischer Fehler bei der Bestimmung definierter Molvolumenwerte.

Nach den Ausführungen des vorigen Abschnittes ergibt sich die Frage: Wie weit hat eine beliebige Steigerung der Genauigkeit der Dichtemessung noch einen Sinn, d. h. wie weit sind die resultierenden Molvolumenwerte wirklich eindeutig definiert, welche systematischen Störungen können sich überlagern und wie sind solche zu eliminieren?

a) Dissoziation des Wassers: Die Reaktion $OH^- + H^+ = H_2O$ ist mit einer Volumzunahme von etwa 23 cm³ begleitet, d. h. bei einer Konzentration des OH^- und H^+ von je 10^{-7} Mol/Liter ist die entsprechende Dichteverminderung $2{\cdot}3 \cdot 10^{-9}$. Dieser Wert dürfte aber selbst für die denkbar genaueste Methode innerhalb der Fehlergrenze liegen. Eine Zurückdrängung der Dissoziation des Wassers durch Spuren gelöster saurer oder alkalischer Stoffe kann also keinen messbaren Effekt geben.

b) Verunreinigungen des zum Herstellen der Lösungen verwendeten Wassers: Hat die Verunreinigung die Konzentration Vc, so ergibt sich für den Fehler am Molvolumen

$$V\Phi = -Vc\left(\frac{\Phi_{(C_v)} - \Phi_0}{C_v} + \Phi'_{(C_v)}\right),$$

[1]) Wie weit in diesen Fällen unvollständige Dissoziation eine Rolle spielt, muss sich auf Grund quantitativer Absorptionsmessungen entscheiden lassen.

d. h. für 1-1-wertige Salze bei angenäherter Gültigkeit der MASSON-schen Regel $-3 \cdot \sqrt{c}/\sqrt{c}$. Nimmt man Δc selbst zu 10^{-5} Mol/Liter an[3]), so wird für $c = 0{\cdot}0_3 1$ der Fehler erst $0{\cdot}003\,cm^3$, ist also völlig zu vernachlässigen.

Anders ist es, falls chemische Reaktionen zwischen gelöstem Stoff und Verunreinigung eintreten können. Dieser Fall ist bereits von KOHLRAUSCH diskutiert und sicher mit Recht als Ursache der von ihm beobachteten „Depression der Verdichtung" angesehen worden[4]).

Aus obigen Überlegungen ergibt sich:

Bei der Messung von Säuren muss das verwendete Wasser besonders sorgfältig von CO_2 und NH_3 befreit werden. Für die Bestimmung des Φ_0 bei hydrolysierenden Substanzen ist mit einem bekannten Zusatz von Säuren bzw. Alkali zu messen. Bei mittelstarken bzw. schwachen Säuren ist der Φ_0-Wert aus der Additivitätsbedingung zu gewinnen.

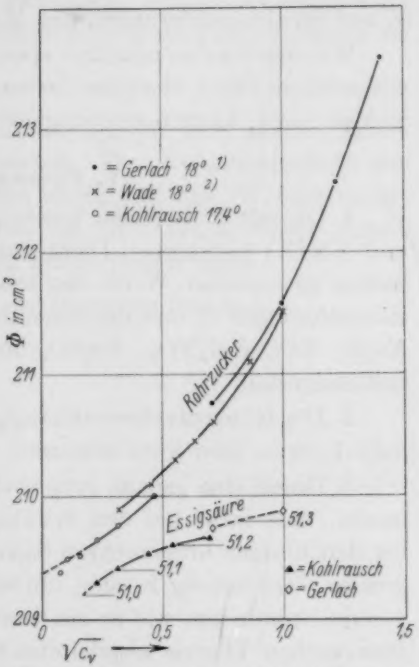


Fig. 5. Konzentrationsabhängigkeit des Molvolumens undissoziierter Substanzen.

Versucht man aus dem Verhalten des scheinbaren Molvolumens Schlüsse auf Dissoziations- bzw. Hydrolysegrad zu ziehen, was sicher zu interessanten Ergebnissen zu führen vermag, so wird man sich auf das Gebiet ziemlich verdünnter Lösungen (unter 0·1 norm.) beschränken müssen. Denn bei höheren Konzentrationen muss auch den undissoziierten Molekülen unter Umständen ein beträchtlicher Volumeffekt zugeschrieben werden, z. B. ergibt sich für Rohrzucker aus den Messungen von KOHLRAUSCH und HALLWACHS, GERLACH u. a. der in Fig. 5 dargestellte Konzentrationsverlauf[5]). Auch andere Nichtelek-

[1]) Entnommen aus der Zusammenstellung von KOHLRAUSCH, loc. cit. [2]) E. WADE, J. chem. Soc. London **75**, 254. 1899. [3]) Vgl. KOHLRAUSCH, loc. cit. [4]) KOHLRAUSCH, loc. cit., S. 195. [5]) Hierauf wurde bereits von FR. T. GUCKER (Chem. Rev. **13**, 1, 111. 1933) hingewiesen.

trolyte, wie z. B. Methyl- und Äthylalkohol[1]), Aceton[2]), Urethan[3]) besitzen ein stark konzentrationsabhängiges Molvolumen in Wasser[4]). Dies mag zum Teil rein sterisch bedingt sein[5]), im wesentlichen wird es auf Strukturänderungen des Wassers[6]) beruhen.

Wie weit hierbei mit einer spezifischen Wirkung einzelner Gruppen mit starkem Dipol, etwa der Carbonyl- oder Hydroxylgruppe gerechnet werden muss, können nur eingehende Messungen zeigen[7]).

V. Zusammenfassung.

1. Die mit Hilfe früher beschriebener Präzisionsmethoden (XXIII und XXIX) gemessenen Dichte- und Brechungsindexwerte, sowie die daraus gewonnenen Werte des scheinbaren Molvolumens Φ, der Brechungsfunktion II und der scheinbaren Molrefraktion R für die Salze $NaBr$, KCl, NH_4NO_3, Na_2SO_4 und Na_2CO_2 werden tabellarisch zusammengestellt.

2. Die Konzentrationsabhängigkeit der angegebenen Salze unterhalb 1 norm. wird kurz erläutert.

3. Durch eine genaue graphische Analyse wird wahrscheinlich gemacht, dass zwar bei den erwähnten Alkalihalogeniden, nicht aber bei den übrigen untersuchten Salzen die $\Phi - \sqrt{C}$-Kurven in genügend grosser Verdünnung in eine universelle, nur ladungsbedingte Grenzgerade einmünden, wie es ein von Redlich und Rosenfeld aus der Debyeschen Theorie abgeleitetes Grenzgesetz fordert.

4. Der Konzentrationsgang des Molvolumens mittelstarker Elektrolyte z. B. von H_2SO_4 und H_3PO_4 ist im wesentlichen durch Änderung des Dissoziationsgrades bedingt und lässt sich aus den bekannten Werten des wahren Dissoziationsgrades quantitativ ableiten.

---

[1]) Vgl. z. B. Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen **1**, 458ff. [2]) M. L. Koenig, Diss. München 1933. [3]) Th. W. Richards und H. M. Chadwell, J. Am. chem. Soc. **47**, 2283. 1925. [4]) Aus diesem Grunde erscheint es zunächst für konzentrierte Lösungen starker Elektrolyte aussichtslos, aus dem Konzentrationsverlauf des Molvolumens den Assoziationsgrad zu bestimmen und auf diese Weise etwa einen Zusammenhang mit dem Konzentrationsgang der scheinbaren Molrefraktion herzustellen. [5]) N. Gerasimov, Physikal. Z. **32**, 226. 1931. [6]) Vgl. J. D. Bernal und R. H. Fowler, J. Chem. Phys. **1**, 515. 1933. [7]) Vielleicht wird sich daraus auch eine Erklärung für das anormale Verhalten des Molvolumens einiger starker Säuren, wie $HClO_4$, HNO_3 und HJ ergeben. (Bei $HClO_4$ ist bei den bisher gemessenen Konzentrationen selbst das Vorzeichen des Konzentrationsganges des scheinbaren Molvolumens in Widerspruch mit der Theorie.) Diesbezügliche Messungen sind im hiesigen Institut beabsichtigt.

5. Der Einfluss der Hydrolyse auf den Konzentrationsgang des Molvolumens wird am Beispiel von Na_2CO_3 quantitativ behandelt.

6. Es werden Gesichtspunkte diskutiert, welche bei Zuordnung gemessener Molvolumenwerte zu bestimmten Ionenkombinationen zu berücksichtigen sind.

Herrn Prof. Dr. K. FAJANS möchten wir für sein warmes Interesse an dieser Arbeit ergebenst danken. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, welche dem einen von uns (W. GEFFCKEN) durch Gewährung eines Stipendiums die Ausführung dieser Arbeit ermöglicht hat, sind wir zu grossem Dank verpflichtet.

Physikalisch-Chemisches Institut an der Universität München.

Über den Mechanismus des Gleichgewichtes kleiner Kriställchen.

Von

I. N. Stranski und **R. Kaischew.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 3. 34.)

Das Gleichgewicht eines endlichen Kristalles wird auf das Gleichgewicht: dreidimensionaler Keim-zweidimensionaler Keim-Dampfphase zurückgeführt. Diese Betrachtungsweise erlaubt Schlüsse zu ziehen, welche insbesondere die Vorgänge beim Wachstum und Auflösen der Kristalle im Keimstadium betreffen.

Während die Verfolgung der elementaren Anlagerungs- und Abtrennungsvorgänge beim Kristallwachstum zu anschaulichen qualitativen Deutungen geführt hat und es erst ermöglichte, Folgerungen über die Struktur von Kristallflächen zu ziehen[1]), war die quantitative Erfassung der Wachstums- und Auflösungsvorgänge auf diese Weise bis zur Zeit nicht möglich. Der einzige bis jetzt vorliegende Versuch in dieser Richtung (der zeitlich den qualitativen energetischen Überlegungen voranging) ist von VOLMER[2]) gemacht worden, indem er zu diesem Zweck die Wahrscheinlichkeit der Entstehung zweidimensionaler Keime einführte. Allerdings ist die Erfassung der Wachstumsvorgänge auf diese Weise nicht allgemein möglich; sie ist nämlich dort nicht möglich, wo das Wachstum ohne Ausbildung einzelner Netzebenen vor sich geht[3]). Es ist aber höchstwahrscheinlich, dass der VOLMERsche Ansatz durchaus das Richtige trifft für den Fall, dass die Ausbildung solcher zweidimensionaler Gebilde vorliegt. Dies war auch der Grund, dass wir uns mit dem VOLMERschen Gedanken eingehender beschäftigt haben, um einige weitere Konsequenzen aus demselben zu ziehen und sie im Zusammenhang mit den molekularenergetischen Überlegungen zu diskutieren. Die Ergebnisse davon,

[1]) W. KOSSEL. Nachr. Götting. Ges. **1927**, 135; Leipziger Vorträge **1928**, 1; Naturw. **18**, 901. 1930. I. N. STRANSKI, Z. physikal. Ch. **136**, 259. 1928; (B) **11**, 342. 1931; (B) **17**, 127. 1932. I. N. STRANSKI und R. KAISCHEW, Z. Krist. **78**, 373. 1931. I. N. STRANSKI und L. KRASTANOW, Z. Krist. **83**, 155. 1932. I. N. STRANSKI, R. KAISCHEW und L. KRASTANOW, Z. Krist., erscheint demnächst. [2]) M. VOLMER und A. WEBER, Z. physikal. Ch. **119**, 275. 1926. H. BRANDES, Z. physikal. Ch. **126**, 198. 1927. H. BRANDES und M. VOLMER, Z. physikal. Ch. (A) **155**, 466. 1931. M. VOLMER und W. SCHULTZE, Z. physikal. Ch. (A) **156**, 1. 1931. [3]) Vgl. hierüber I. N. STRANSKI, Z. physikal. Ch. (B) **17**, 127. 1932, insbesondere S. 153.

welche sich speziell auf das Gleichgewicht kleiner Kriställchen beziehen und welche für eine zukünftige Verallgemeinerung der Theorie des Kristallwachstums beitragen könnten, sollen im folgenden mitgeteilt werden.

1. Das Gleichgewicht: dreidimensionaler Keim-zweidimensionaler Keim-Dampfphase. Bei unseren Überlegungen gehen wir von der thermodynamisch abgeleiteten THOMSON-GIBBSschen Beziehung aus. Diese lautet für einfache kristallographische Formen folgendermassen

$$\ln \frac{p_{r_3}}{p_\infty} = \frac{2\sigma M}{r_3 \varrho R T},$$

wo r_3 den Radius der einbeschriebenen Kugel (Zentraldistanz) bedeutet und die anderen Buchstaben ihre gewöhnliche Bedeutung beibehalten[1]). Es gilt dabei noch die Voraussetzung, dass die einfache Kristallform die Gleichgewichtsform, gegeben durch die Bedingung $\Sigma \sigma_i F_i = \min.$ bei konstantem Volumen, darstellt.

Gemäss der obigen Beziehung existiert für jedes p_{r_3} ein Kriställchen mit eindeutig bestimmtem r_3, welches sich in (labilem) Gleichgewicht mit seiner (genügend gross genommenen) Umgebung befindet. Die Frage ist nun, wie haben wir uns das Wachsen oder das Auflösen eines kleinen Kriställchens und überhaupt das Gleichgewicht zwischen demselben und seiner Umgebung vorzustellen.

Wir wollen mit VOLMER annehmen, dass das Wachstum und das Auflösen nur über Bildung bzw. Ablösung zweidimensionaler Gebilde vonstatten geht, und den Fall diskutieren, dass ein zweidimensionaler Keim und der dreidimensionale Keim, auf dessen Oberfläche ersterer entstanden ist, sich gleichzeitig im Gleichgewicht mit Dampf vom Druck p_r befinden. Diese Verknüpfung beider Keimarten bildet den Ausgangspunkt unserer weiteren Überlegungen.

Das Grössenverhältnis beider Keime lässt sich sofort angeben, wenn wir σ (spezifische Oberflächenenergie) und $\varkappa$ (spezifische Randenergie des zweidimensionalen Keims) kennen, denn es besteht eine zur THOMSON-GIBBSschen Beziehung ganz analoge zwischen zweidimensionaler Keimgrösse und p_{r_2}[2]):

$$\ln \frac{p_{r_2}}{p_\infty} = \frac{\varkappa M}{r_2 \varrho \vartheta R T}.$$

[1]) Es sei auch hier darauf hingewiesen, dass eine Korrektion dieser Beziehung durch Einführung der spezifischen Kantenenergie überflüssig ist, denn die zu machenden Korrektionen werden erst bei so kleinen Kriställchen merklich, wo die Beziehung selbst ihre physikalische Bedeutung verliert. [2]) H. BRANDES, loc. cit.

Hierin bedeutet r_2 entsprechend den Radius des einbeschriebenen Kreises und δ die Schichtdicke des zweidimensionalen Keimes.

Wenn wir zunächst den dreidimensionalen Keim betrachten, so wird bei diesem der Wachstumsvorgang durch Bildung eines zweidimensionalen Keimes durch Kondensation aus der Dampfphase und der Auflösungsvorgang durch Bildung eines zweidimensionalen Keimes durch Anlösung der äussersten Netzebenen eingeleitet. Im Gleichgewicht müssen die Wahrscheinlichkeiten für beide Vorgänge gleich gross sein. Analog muss beim zweidimensionalen Keim die Wahrscheinlichkeit für die Anlagerung einer neuen Reihe längs des Keimrandes gleich derjenigen für die Ablösung einer solchen herauskommen. Diese ganz allgemein gehaltenen Forderungen sind unumgänglich bei der Definierung des Gleichgewichtes.

Um den inneren Zusammenhang der Vorgänge am zwei- und am dreidimensionalen Keim hervorzuheben, ist es von grösster Bedeutung darauf hinzuweisen, dass die Thomson-Gibbssche Beziehung, anstatt durch die Änderung der freien Oberflächenenergie, auf Grund der Abtrennungsarbeit pro Baustein, gemittelt über eine ganze Netzebene einer Kristallfläche der Gleichgewichtsform, abgeleitet werden kann[1]). Ganz ähnlich lässt sich die analoge Volmer-Brandessche Beziehung, anstatt durch Änderung der freien Randenergie, auf Grund der mittleren Abtrennungsarbeit pro Baustein für eine ganze Randreihe längs eines beliebigen zweidimensionalen Keimes ableiten. Dies erlaubt uns die Verknüpfung des Gleichgewichtes von drei- und zweidimensionalem Keim folgendermassen auszudrücken. Die mittlere Abtrennungsarbeit pro Baustein für eine ganze Netzebene einer Fläche des dreidimensionalen Keimes muss gleich der mittleren Abtrennungsarbeit pro Baustein für die Randreihe des zweidimensionalen Keimes sein. Diese mittleren Abtrennungsarbeiten bestimmen die Gleichgewichtskonzentration in der Kristallumgebung. Beim unendlich grossen Kristall werden sie genau gleich der Abtrennungsarbeit vom halben Kristall, nehmen aber mit abnehmender Kristallgrösse ab (wegen den dann nicht mehr zu vernachlässigenden Abweichungen vom halben Kristall beim Beginn und Abschluss einer jeden Netzebene bzw. Reihe). Daraus folgt unmittelbar, dass im Gleichgewicht die Kristallumgebung gegenüber den Randreihen einer jeden Netz-

[1]) Darüber soll demnächst in dieser Zeitschrift ausführlicher berichtet werden.

ebene mit grösserer Flächenausdehnung als diese des zweidimensionalen Keimes übersättigt sein muss, also auch gegenüber den Kantenreihen des dreidimensionalen Keimes selbst, die immer grösser als die Randlängen des zweidimensionalen Keimes herauskommen müssen.

Nach VOLMER und BRANDES kann man nichts über die Bildung oder Auflösung der einzelnen Reihen längs des Randes eines zweidimensionalen Keimes aussagen, denn es lässt sich auf diese Weise keine Bildungsarbeit eindimensionaler Keime angeben[1]). Diese Vorgänge lassen sich aber ohne weiteres übersehen mit Hilfe der von uns eingeführten mittleren Abtrennungsarbeit pro Baustein für eine ganze Randreihe des zweidimensionalen Keimes, welche wie schon betont, die Gleichgewichtskonzentration in der Keimumgebung bestimmt.

Verfolgen wir die Entstehung einer neuen Reihe längs des zweidimensionalen Keimes, so ergibt sich eine Energieschwelle beim Beginn derselben dadurch, dass die Abtrennungsarbeiten der ersten Bausteine kleiner ausfallen als die Abtrennungsarbeit, gemittelt über die ganze Reihe. Die bei der Ausbildung der Reihe weiterfolgenden Bausteine besitzen jedoch eine grössere Abtrennungsarbeit als die mittlere, denn sie sind nun mit grosser Annäherung gleich der Abtrennungsarbeit eines Bausteines vom halben (unendlich grossen) Kristall zu setzen, und demnach ist die Gleichgewichtskonzentration in der Keimumgebung gegenüber der einmal begonnenen Reihe übersättigt[2]).

In ähnlicher Weise gelangt man sofort zur Energieschwelle beim Anlösen einer Reihe vom Rande des zweidimensionalen Keimes. Jetzt müssen wir alle diejenigen Bausteine entfernen, deren Abtrennungsarbeit grösser als die mittlere ist. Schon aus der Definition der mittleren Abtrennungsarbeit folgt, dass beide Energieschwellen (beim Anlagern und beim Anlösen einzelner Reihen) gleich gross sind, woraus sich auch die Gleichheit der Wahrscheinlichkeiten zur Anlagerung bzw. Ablösung einer Reihe längs des Randes eines zweidimensionalen Keimes ergibt.

Diese Betrachtungsweise zeigt den engen Zusammenhang zwischen den einerseits von VOLMER und BRANDES und andererseits von KOSSEL

[1]) Vgl. H. BRANDES, loc. cit., S. 202. [2]) Im allgemeinen treten auch beim Abschluss der Reihen Abweichungen in den Abtrennungsarbeiten von derjenigen vom halben Kristall auf. Die Abtrennungsarbeiten dürfen aber nicht kleiner als die mittlere, die Gleichgewichtsumgebung bestimmende Abtrennungsarbeit herauskommen. Bei heteropolaren Kristallen erscheinen diese Abtrennungsarbeiten sogar grösser als diese vom halben Kristall. Vgl. W. KOSSEL, loc. cit. und I. N. STRANSKI, loc. cit., insbesondere Z. physikal. Ch. (B) **17**, 127. 1932.

und STRANSKI entwickelten Anschauungen über die Vorgänge beim Kristallwachstum und weist auf die Möglichkeit zur Schaffung einer allgemeinen einheitlichen Theorie des Kristallwachstums hin.

Wir wollen die Betrachtungsweise an zwei einfachen Beispielen erläutern, am einfachen homöopolaren kubischen Kristall und am heteropolaren *NaCl*-Kristall. Diese Anwendungen, bei welchen einige wichtige Einzelheiten besprochen werden, sollen noch zeigen, inwieweit der prinzipielle Unterschied zwischen beiden Kristallarten (homöopolare und heteropolare Kristalle) auch hier zur Geltung kommt.

2. Anwendung auf das einfache homöopolare kubische Gitter. Wir beschränken uns einfachheitshalber auf die Kräfte, welche allein zwischen ersten Nachbarn im Kristallgitter wirken. Dann erhält man für die Gleichgewichtsform die einfache kristallographische Form des Würfels und es erübrigt sich damit auch die Berücksichtigung von Gitterdeformationen an der Kristalloberfläche.

Man könnte die Frage stellen, ob es sinnvoll ist, Betrachtungen an derartigen schematisierten Modellen anzustellen. Darauf muss geantwortet werden, dass das prinzipiell Wichtige bei den Vorgängen des Wachstums und Auflösens an Kristallen auch am einfachsten Modell zu erkennen sein muss, ganz unabhängig davon, ob das gedanklich konstruierte Modell in der Natur realisiert ist oder nicht, wenn es nur frei von inneren Widersprüchen ist. Beim hier verwendeten einfachen kubischen Gitter ist dies durchaus der Fall.

Bezeichnen wir mit φ die Abtrennungsarbeit zweier nächster Nachbarbausteine und den Abstand zwischen denselben mit r_0, so erhalten wir für die spezifische Oberflächenenergie der Würfelfläche (100): $\sigma = \frac{\varphi}{2r_0^2}$ [1]) und für die spezifische Randenergie eines zweidimensionalen Keimes, bestehend aus n-Atomschichten: $\varkappa_n = \frac{n\varphi}{2r_0}$, und daher $\sigma n r_0 = \varkappa_n$.

Für den Fall kubischer dreidimensionaler Keime und quadratischer zweidimensionaler Keime gelten dann die Gleichungen:

$$RT \ln \frac{p_{a_3}}{p_\infty} = \frac{4\sigma M}{\varrho a_3}$$

und

$$RT \ln \frac{p_{a_2}}{p_\infty} = \frac{2\varkappa_n M}{n r_0 \varrho a_{2,n}},$$

wo a_3 die Kantenlänge des dreidimensionalen Keimes und $a_{2,n}$ die Randlänge des zweidimensionalen Keimes, bestehend aus n-Atom-

[1]) Vgl. z. B. I. N. STRANSKI und R. KAISCHEW, loc. cit., S. 380.

schichten, bedeutet. Beim Gleichgewicht beider Keime mit derselben Dampfphase erhalten wir dann

$$\frac{2\sigma}{a_3} = \frac{\varkappa_n}{n r_0 a_{2,n}}$$

und für $n=1$

$$\frac{a_3}{a_{2,1}} = \frac{2\sigma r_0}{\varkappa_1} = 2.$$

Bevor wir weiter gehen, wollen wir zeigen, dass von allen denkbaren zweidimensionalen Keimen tatsächlich der wahrscheinlichste derjenige ist, der nur aus einer einzigen Atomschicht besteht. Es genügt zu diesem Zweck den Ausdruck $W_{2,n}$ (die Bildungsarbeit eines zweidimensionalen Keimes, der aus n-Atomschichten besteht) anzugeben. Da in unserem Falle

$$\varkappa_n = n\varkappa_1, \quad W_{2,n} = 2a_{2,n}\varkappa_n \text{ und } a_{2,n} = a_{2,1}$$

ist, so erhalten wir

$$W_{2,n} = 2a_{2,1}\varkappa_1 n.$$

Man ersieht, dass $W_{2,n}$ mit n ansteigt, also für $n=1$ am kleinsten ist.

Ebenso lässt sich leicht nachweisen, dass die mittlere Abtrennungsarbeit pro Baustein für eine ganze Würfelnetzebene des dreidimensionalen Keimes ($\bar{\varphi}_3$) und diese für eine Randreihe des zweidimensionalen Keimes ($\bar{\varphi}_2$) gleich gross herauskommen. Es ist nämlich (wegen $a_3 = 2a_2$)

$$\frac{\bar{\varphi}_3}{\bar{\varphi}_2} = \frac{\left(\frac{(a_3-r_0)^2}{r_0^2}3\varphi + \frac{2(a_3-r_0)}{r_0}2\varphi + \varphi\right)\frac{r_0^2}{a_3^2}}{\left(\frac{a_2-r_0}{r_0}3\varphi + 2\varphi\right)\frac{r_0}{a_2}} = \frac{3\varphi - \frac{2r_0}{a_3}\varphi}{3\varphi - \frac{r_0}{a_2}\varphi} = 1.$$

Wir wollen jetzt die Wahrscheinlichkeiten eines Wachstums- und eines Auflösungsvorganges an unserem Kristallmodell verfolgen. Dazu bestimmen wir zunächst die Bildungsarbeit des zweidimensionalen Keimes auf einem dreidimensionalen Keim (beide stehen im Gleichgewicht mit derselben Dampfphase), indem wir ihn einmal durch Kondensation aus der Dampfphase ($W_{2,1}$) und ein zweites Mal durch Anlösung der äussersten Netzebene des dreidimensionalen Keimes ($W^*_{2,1}$) entstehen lassen.

Nach Volmer ist $W_{2,1} = 2a_{2,1}\varkappa_1$.

Zur Bestimmung von $W^*_{2,1}$ führen wir den folgenden isotherm-reversiblen Prozess aus: Wir gehen von einem zweidimensionalen Keim mit Randlänge $a'_{2,1} = a_3$ aus. Er würde also gerade eine Fläche des dreidimensionalen Keimes bedecken und einen Dampfdruck

$$p'_{a_{2,1}} < p_{a_3} = p_{a_{2,1}}$$

haben.

1. Wir verdampfen reversibel diesen Keim bei $p'_{a_{2,1}}$. Dabei ist die geleistete Arbeit

$$A_1 = -W'_{2,1}.$$

2. Wir komprimieren den entstandenen Dampf von $p'_{a_{2,1}}$ auf $p_{a_{2,1}} = p_{a_3}$. Die geleistete Arbeit ist

$$A_2 = \frac{m_{a'_{2,1}}}{M} RT \ln \frac{p_{a_{2,1}}}{p'_{a_{2,1}}} = \frac{a'^{\,2}_{2,1} r_0 \varrho}{M} \cdot \frac{2 \varkappa_1 M}{\varrho r_0} \left(\frac{1}{a_{2,1}} - \frac{1}{a'_{2,1}} \right).$$

3. Wir bilden bei $p_{a_{2,1}} = p_{a_3}$ einen zweidimensionalen Keim mit Randlänge $a_{2,1}$. Die geleistete Arbeit ist

$$A_3 = W_{2,1}.$$

Daraus ergibt sich

$$W^*_{2,1} = A_1 + A_2 + A_3 = -W'_{2,1} - 2a'_{2,1}\varkappa_1 + 2a'_{2,1}\varkappa_1 \frac{a'_{2,1}}{a_{2,1}} + W_{2,1}$$

$$= -W'_{2,1} - W'_{2,1} + W'_{2,1} \frac{a'_{2,1}}{a_{2,1}} + W_{2,1} = W_{2,1} + W'_{2,1} \left(\frac{a'_{2,1}}{a_{2,1}} - 2 \right).$$

Da $\frac{a'_{2,1}}{a_{2,1}} = \frac{a_3}{a_{2,1}} = 2$ ist, so folgt, dass $W^*_{2,1} = W_{2,1}$ ist.

Man ersieht also, dass die Arbeit zur Erzeugung eines zweidimensionalen Keimes auf einem dreidimensionalen Keim als Unterlage die gleiche bleibt, ganz unabhängig davon, ob der Flächenkeim durch einen Wachstums- oder Auflösungsvorgang entstanden ist. Wir müssen aber, wie gesagt, in unserer Folgerung weiter gehen und fordern, dass auch die Wahrscheinlichkeiten für beide Entstehungsweisen eines solchen zweidimensionalen Keimes (durch Kondensation aus der Dampfphase oder durch Anlösung einer Netzebene des dreidimensionalen Keims) gleich gross sind. Die VOLMERschen Ausdrücke für beide Wahrscheinlichkeiten müssen somit gleich gross ausfallen:

$$A e^{-W_{2,1}/kT} = A^* e^{-W^*_{2,1}/kT}.$$

Es müssen also auch die Grössen A und A^* gleich sein. Berücksichtigen wir, dass diese Grössen den Möglichkeiten zur Anlegung des Flächenkeimes über die als Unterlage dienende Fläche proportional sein müssen, so ist obige Folgerung verständlich; wir kommen ja auf beide Wege stets zum gleichen Flächenkeim, dessen Unterlage auch dieselbe bleibt.

Aus der Bedingung, dass die Abtrennungsarbeit pro Baustein, gemittelt über die ganze Randreihe des zweidimensionalen Keimes, die Gleichgewichtskonzentration in der Keimumgebung bestimmt, folgt in unserem Falle auch sofort, dass die zur Anbringung des ersten

Bausteines am Rande des Flächenkeimes (dessen Abtrennungsarbeit 2φ kleiner als die mittlere $\bar{\varphi}_2 = 3\varphi - r_0\varphi/a_2$ ist) notwendige Schwankung der freien Energie gleich derjenigen zur Entfernung aller der Bausteine einer fertigen Randreihe des Flächenkeimes bis auf den einen herauskommt. Die Abtrennungsarbeit eines jeden dieser Bausteine ist gleich 3φ, d. h. gleich der Abtrennungsarbeit vom halben Kristall. Die Schwankung der freien Energie im zweiten Fall ist nämlich

$$\frac{a_2 - r_0}{r_0}(3\varphi - \bar{\varphi}_2) = \bar{\varphi}_2 - 2\varphi,$$

d. h. genau gleich der Schwankung, die bei der freien Energie im ersten Fall herauskommt.

Speziell bei unserem Würfelmodell haben wir uns die Labilität des so definierten Gleichgewichtes folgendermassen vorzustellen. Durch Bildung einer neuen Netzebene an einer Würfelfläche des dreidimensionalen Keimes bleiben die Wahrscheinlichkeiten zur Entstehung neuer zweidimensionaler Keime (durch Kondensation oder durch Anlösung) für diese Fläche selbst zunächst ungeändert. Wohl wird dabei aber das Wachstum der an diese grenzenden Flächen, welche nun an Inhalt zugenommen haben, begünstigt: Die Wahrscheinlichkeit für die Entstehung zweidimensionaler Keime durch Kondensation hat zugenommen (wegen Grösserwerden von A), wogegen die Wahrscheinlichkeit für die Entstehung solcher Keime durch Anlösung kleiner geworden ist (wegen Grösserwerden von W^*). Erst durch eine Anlagerung an diesen Nachbarflächen wird wiederum das Wachstum der ersten Fläche begünstigt. Ganz ähnliches gilt auch für den zweidimensionalen Keim. Durch Anlagerung einer neuen Reihe an einer der Seiten des quadratischen Keimes ändern sich die Wahrscheinlichkeiten für Anlagerung oder Ablösung von Reihen für diese Seite nicht, wohl aber die Wahrscheinlichkeiten für die benachbarten Seiten. Die Wahrscheinlichkeit für Anlagerung von Reihen an den benachbarten Seiten ist grösser geworden und diejenige für Ablösung kleiner. Erst durch eine zustande gekommene Anlagerung von Reihen an den benachbarten Seiten vergrössert sich auch die Wahrscheinlichkeit für das Weiterwachsen der anfangs betrachteten Seite.

Zieht man die zweidimensionalen Keime nur zur Frage des Wachstums bzw. Auflösens eines unendlich grossen Kristalls heran, wie es zuerst von Volmer und Brandes gemacht wurde, so kann man folgerichtig den Einfluss auf diese Vorgänge durch das Vorhandensein von Kanten und Ecken ganz ausser acht lassen. Für den

Auflösungsvorgang erhält man dann, dass er (bei einer endlichen Untersättigung) ebenfalls durch die Bildung eines zweidimensionalen Keimes (in diesem Falle aber HOHLKEIM)[1]) in der Oberflächenmitte eingeleitet wird. Diese Betrachtungsweise wird unstatthaft, sobald wir die Vorgänge an einen endlichen Kristall verfolgen. Wie es auch oben von uns ausgeführt wurde, müssen wir in diesem Fall den Auflösungsvorgang von den Ecken und Kanten her einleiten. Dies war auch eine der wichtigen Folgerungen aus den energetischen Überlegungen über die Elementarprozesse bei der Kristallauflösung[2]).

Zum Abschluss der Betrachtung des einfachen kubischen Kristalls sollen noch die Komplikationen erwähnt werden, welche zu erwarten sind, wenn die Reichweite der Atomkräfte vergrössert wird. Ziehen wir die Wirkungen zwischen weiter entfernten Atomen im Kristallgitter heran, so ist keine einfache kristallographische Gleichgewichtsform mehr möglich. In unserem Falle werden am Würfel mit zunehmender Reichweite die Flächen 110, 111, 211 usw. der Reihe nach auftreten[3]). Die zweidimensionalen Keime werden nach Form und Grösse für die verschiedenen Flächen verschieden ausfallen. Ihre Form wird im allgemeinen auch nicht mehr eine kristallographisch einfache sein; sie wird durch die ganz analoge der GIBBSschen Bedingung

$$\Sigma \varkappa_i L_i = \text{min. bei konstanter Flächenausdehnung}$$

gegeben. Ausserdem werden nicht mehr die einfachen Gleichungen $nr_0\sigma = \varkappa_n$ und $\varkappa_n = n\varkappa_1$ gelten, sondern es wird wegen den nun in Betracht gezogenen Anziehungskräften zwischen den weiter entfernten Kristallbausteinen $nr_0\sigma > \varkappa_n$ und $\varkappa_n > n\varkappa_1$ sein, und zwar ganz allgemein bei allen homöopolaren Kristallen.

3. Anwendung auf das *NaCl*-Gitter. Gerade an Hand des *NaCl*-Gitters sind alle neueren theoretischen Arbeiten über Kristallwachstum entwickelt worden, da es rechnerisch am leichtesten zu behandeln war. Die energetischen Überlegungen über die elementaren Anlagerungs- und Abtrennungsvorgänge an diesem Gitter[4]) haben

---

[1]) Bei einer Untersättigung gegenüber p_∞ kann nur ein Hohlkeim in Gleichgewicht mit der Kristallumgebung sein, denn nur für die Randreihen eines solchen Keimes kann die mittlere Abtrennungsarbeit pro Baustein grösser als diejenige vom halben Kristall ausfallen. [2]) W. KOSSEL, Leipziger Vorträge **1928**. I. N. STRANSKI, Z. physikal. Ch. **136**, 259. 1928; (B) **11**, 342. 1931. I. N. STRANSKI und R. KAISCHEW, loc. cit. [3]) Vgl. z. B. I. N. STRANSKI und R. KAISCHEW, loc. cit. [4]) W. KOSSEL, loc. cit. I. N. STRANSKI, loc. cit.

zum Ergebnis geführt, dass auch bei einem hinreichend grossen *NaCl*-Kristall nur die Fläche 100 als vollständige Fläche realisierbar ist[1]). Alle anderen Flächen, wenn sie irgendwie zustande gekommen sind, müssen sich innerlich umändern, indem sie vergröbern. Alle diese Flächen wachsen und lösen sich auf ohne Ausbildung von zweidimensionalen Keimen im VOLMERschen Sinn. Was nun speziell die Würfelfläche betrifft, so muss das Wachstum an derselben tatsächlich über zweidimensionale Keime vor sich gehen. Diese Keime müssen aber fast ausschliesslich an den Würfelecken entstehen, nicht aber an den Kanten oder gar in der Oberflächenmitte, wie letzteres bei den homöopolaren Kristallen stets der Fall ist. Dieses Ergebnis der molekularenergetischen Überlegungen wurde nachträglich durch BRANDES und VOLMER[2]) gesichert, indem sie zeigen konnten, dass die Differenzen zwischen den Bildungsarbeiten für einen Keim an der Würfelecke, Kante und Flächenmitte von der Grössenordnung 10^{-9} Erg herauskommen, also etwa 10^5 mal grösser als kT bei Zimmertemperatur.

Es sei hier noch das Ergebnis von BRANDES und VOLMER angeführt, wonach die kantenparallele Randlänge eines zweidimensionalen Randkeimes gleich der Randlänge a eines in der Mitte der Fläche entstandenen (quadratischen) Keimes herauskommt. Aus den BRANDES-VOLMERschen Angaben folgt auch, dass die kantensenkrechte Randlänge des Randkeimes gleich der Randlänge b des (quadratischen) Eckenkeimes ist. Das Gesagte möge in Fig. 1 veranschaulicht werden. Dieses Ergebnis folgt auch direkt aus dem im vorigen Abschnitt dargelegten über den Zusammenhang zwischen dem Gleichgewicht eines zweidimensionalen Keimes und der mittleren Abtrennungsarbeit pro Baustein für eine ganze Randreihe am zweidimensionalen Keim. Sind die drei abgebildeten Keime gleichzeitig im Gleichgewicht mit der Kristallumgebung, so muss die mittlere Abtrennungsarbeit pro Baustein bei allen hier in Betracht kommenden Randreihen gleich gross sein. Es sei jedoch erwähnt, dass die Randreihen der Keime, welche an der Würfelkante liegen, nicht direkt an dem Gleich-

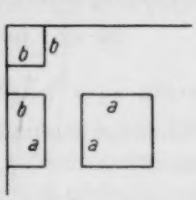


Fig. 1.

[1]) Vgl. insbesondere I. N. STRANSKI, Z. physikal. Ch. (B) **17**, 127. 1932. Hier wird eine Erklärung gegeben für die von K. SPANGENBERG (N. Jb. Min., MÜGGE-Festband (A) **57**, 1197. 1928) und A. NEUHAUS (Z. Krist. **68**, 15. 1928) ausgeführten Wachstumsversuche mit kugelförmig geschliffenen *NaCl*-Kristallen. [2]) H. BRANDES und M. VOLMER, loc. cit.

gewicht beteiligt sind, denn ihnen gegenüber ist die Kristallumgebung stark übersättigt, wie es noch im folgenden gezeigt werden soll.

Kehren wir nun zur Frage zurück, die im vorigen Abschnitt gestellt wurde, indem wir auch hier das Gleichgewicht: dreidimensionaler Keim-zweidimensionaler Keim-Dampfphase betrachten. Als Gleichgewichtsform eines dreidimensionalen Keimes mit *NaCl*-Gitter erhält man bekanntlich den Würfel. Es fallen daher bei der folgenden Betrachtung alle anderen Flächen weg.

Wir nehmen an als vorhanden nur die COULOMBschen elektrostatischen und die BORNschen Abstossungskräfte und sehen von einer Gitter- und Ionendeformation ab[1]).

Ausgehend von der BRANDES-VOLMERschen Feststellung, dass ein Eckenkeim als bei weitem der wahrscheinlichste für unsere Überlegungen allein in Betracht kommt, stellen wir uns auch hier zunächst die Frage, bei welcher Ionendicke n eines zweidimensionalen Eckenkeimes die Bildungsarbeit ($W_{2,n,E}$) am kleinsten wird. Zu diesem Zwecke bilden wir den Ausdruck $\frac{\partial W_{2,n,E}}{\partial n}$ bei gegebener Übersättigung und Temperatur und setzen denselben gleich Null. In unserem Falle ist

$$W_{2,n,E} = 2 a_{2,n,E} \bar{\varkappa}_n \text{ und } a_{2,n,E} = \frac{a_{2,1,E}}{\bar{\varkappa}_1} \cdot \frac{\bar{\varkappa}_n}{n},$$

worin $\bar{\varkappa}_n = \frac{\varkappa_n + \varkappa_{n,K}}{2}$, $\varkappa_n$ die Randspannung bei Ionendicke n in der Flächenmitte und $\varkappa_{n,K}$ diese an der Würfelkante ist. Daraus erhalten wir:

$$\frac{\partial W_{2,n,E}}{\partial n} = \frac{4 a_{2,1,E}}{\bar{\varkappa}_1} \cdot \frac{\bar{\varkappa}_n}{n} \cdot \frac{\partial \bar{\varkappa}_n}{\partial n} - \frac{2 a_{2,1,E}}{\bar{\varkappa}_1} \cdot \frac{\bar{\varkappa}_n^2}{n^2}.$$

Durch Nullsetzung von $\frac{\partial W_{2,n,E}}{\partial n}$ folgt die Minimumbedingung:

$$\frac{\partial \bar{\varkappa}_n}{\partial n} = \frac{\bar{\varkappa}_n}{2n}.$$

Beim *NaCl*-Gitter ist mit genügender Genauigkeit

$$\bar{\varkappa}_n = n(A - 2B) + 2B - C,$$

worin $A = 11{\cdot}68 \cdot 10^{-6}$ Dyn, $B = 3{\cdot}77 \cdot 10^{-6}$ Dyn und $C = 7{\cdot}36 \cdot 10^{-6}$ Dyn ist. Daraus folgt für das gesuchte Minimum

$$n = \frac{4B - C}{2(A - 2B)} = 0{\cdot}67 \sim 1.$$

Es ergibt sich also, dass der einionige Eckenkeim doch der wahrscheinlichste von allen möglichen Eckenkeimen ist. Es ist immerhin

[1]) Indem wir keine Ionendeformation berücksichtigen, d. h. die Deformierbarkeiten gleich Null setzen, erübrigt sich damit auch die Berücksichtigung der LONDONschen Kräfte.

interessant zu erwähnen, dass dasselbe nicht für die zweidimensionalen Keime gilt, welche in der Mitte der Würfelfläche entstehen. Für diesen Fall ist

$$\varkappa_n = n(A-2B)+2B,$$

worin A und B dieselben Werte wie früher beibehalten. Daraus erhalten wir für das Minimum

$$n = \frac{2B}{A-2B} = 1{\cdot}86 \sim 2.$$

Das letzte Ergebnis steht damit in Zusammenhang, dass der einionige zweidimensionale Keim auf der Würfelfläche sich grösser als die ihm als Unterlage dienende Würfelfläche des dreidimensionalen Keimes herausstellt. Es ist nämlich

$$\frac{a_3}{a_{2,1}} = \frac{2r_0 \cdot \sigma_{100}}{\varkappa_1} = \frac{2 \cdot 2{\cdot}8 \cdot 10^{-8} \cdot 152}{11{\cdot}68 \cdot 10^{-6}} = 0{\cdot}73.$$

Hingegen findet der wahrscheinlichere zweidimensionale zweionige Keim Platz auf der Würfelfläche des dreidimensionalen Keimes, denn es ist

$$\frac{a_3}{a_{2,2}} = \frac{2 \cdot 2r_0 \, \sigma_{100}}{\varkappa_2} = \frac{2 \cdot 2 \cdot 2{\cdot}8 \cdot 10^{-8} \cdot 152}{15{\cdot}80 \cdot 10^{-6}} = 1{\cdot}08.$$

Im Anschluss daran sei noch das Verhältnis zwischen der Randlänge des dreidimensionalen Keimes (a_3) und der Randlänge des zweidimensionalen einionigen Eckenkeimes ($a_{2,1,E}$) gegeben. Es ist

$$\frac{a_3}{a_{2,1,E}} = \frac{2r_0 \, \sigma_{100}}{\bar{\varkappa}_1} = \frac{2 \cdot 2{\cdot}8 \cdot 10^{-8} \cdot 152}{8{\cdot}00 \cdot 10^{-6}} = 1{\cdot}06.$$

Das wichtigste Verhältnis für unsere Überlegungen, welches wir noch bestimmen müssen, ist dasjenige zwischen den Bildungsarbeiten eines zweidimensionalen einionigen Eckenkeimes durch Kondensation aus der Dampfphase ($W_{2,1,E}$) und durch Anlösung der äussersten Würfelnetzebene ($W^*_{2,1,E}$).

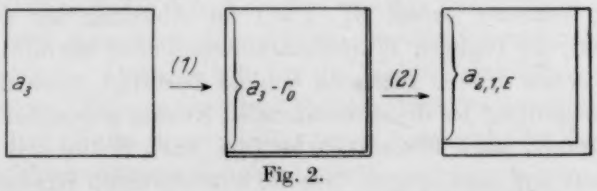


Fig. 2.

Um $W^*_{2,1,E}$ zu finden, führen wir folgenden isotherm-reversiblen Prozess aus: Wir überführen eine äusserste Würfelnetzebene des dreidimensionalen Keimes in einen zweidimensionalen einionigen Eckenkeim von fast gleicher Grösse, indem wir zwei Würfelkanten-Ionenreihen ablösen, wie es in Fig. 2 unter Vorgang 1 veranschaulicht ist. Dadurch verschwindet eine Randlänge $2a_3$ von spezifischer Rand-

energie $\varkappa_{1,K}$ und es entsteht eine fast gleich grosse Randlänge v spezifischer Randenergie $\varkappa_1$. Die dabei zu leistende Arbeit ist

$$A_1 = (\varkappa_1 - \varkappa_{1,K}) 2a_3.$$

Wir führen den Prozess weiter, wie er unter Vorgang 2 in der Figur veranschaulicht ist, und zwar auf die im ersten Abschnitt dargelegten Weise (vgl. S. 106). Die dabei zu leistende Arbeit ist

$$A_2 = W_{2,1,E} + 2a_3\bar{\varkappa}_1\left(\frac{a_3}{a_{2,1,E}} - 2\right).$$

Die Bildungsarbeit eines zweidimensionalen einionigen Eckenkeimes durch Anlösung ist also

$$W^*_{2,1,E} = A_1 + A_2 = 2a_3(\varkappa_1 - \varkappa_{1,K}) + W_{2,1,E} + 2a_3\bar{\varkappa}_1\left(\frac{a_3}{a_{2,1,E}} - 2\right).$$

Da andererseits

$$W_{2,1,E} = 2\bar{\varkappa}_1 a_{2,1,E}$$

ist, so folgt für das gesuchte Verhältnis, wenn die obigen Zahlenwerte eingesetzt werden:

$$\frac{W^*_{2,1,E}}{W_{2,1,E}} = \frac{a_3}{a_{2,1,E}}\frac{\varkappa_1 - \varkappa_{1,K}}{\bar{\varkappa}_1} + 1 + \frac{a_3}{a_{2,1,E}}\left(\frac{a_3}{a_{2,1,E}} - 2\right) = 0{\cdot}98 \sim 1.$$

Wir erhalten also für dieses Verhältnis ziemlich genau den Wert 1. Tatsächlich muss dieses Verhältnis genau 1 sein; die Abweichung de berechneten Wertes davon (etwa 2%) ist durch die nicht weit g getriebene Genauigkeit bei der Ermittelung der benutzten Gr vorgetäuscht. Die Berechnung des Verhältnisses $\frac{W^*_2}{W_2}$ für andere z dimensionale Keimarten ergab auch stets mit derselben Genauigkeit den Wert 1. Dafür, dass dies allgemein für alle denkbaren zweidimensionalen Keimarten gelten muss, folgt aus der im ersten Abschnitt gegebenen Begründung.

Es sei noch besonders darauf hingewiesen, dass der grössere Anteil (etwa $^3/_4$) von der Arbeit $W^*_{2,1,E}$ auf die Ablösung der zwei ersten Randreihen, die zugleich Würfelkantenreihen sind, entfällt. Dadurch wird der schon früher gezogene Schluss bestätigt, dass die Gleichgewichtsumgebung des dreidimensionalen Keimes gegenüber den Würfelkantenreihen stark übersättigt ist (vgl. auch S. 109 und 110)[1].

Es lässt sich noch zeigen, dass die homöopolaren Kristalle leichter aus Dampfphase zu züchten sind als die heteropolaren Kristalle. Am Schluss des vorigen Abschnittes zeigten wir, dass ganz allgemein für homöopolare Kristalle die Ungleichungen

$$nr_0\sigma > \varkappa_n \text{ und } \varkappa_n > n\varkappa_1$$

gelten.

[1]) Vgl. I. N. Stranski, Z. physikal. Ch. **136**, 259. 1928, insbesondere S. 273—274.

Für *NaCl* ist hingegen nach den obigen Angaben

$$n r_0 \sigma < \varkappa_n \text{ und } \varkappa_n < n \varkappa_1,$$

und zwar ganz allgemein für alle hier behandelten zweidimensionalen Keimarten. Dieses Ergebnis lässt sich ebenfalls für alle heteropolare Kristalle verallgemeinern.

Bilden wir aus diesen Angaben das Verhältnis zwischen $W_{2,1}$ und W_3, so erhalten wir bei heteropolaren Kristallen $\frac{W_{2,1}}{W_3} > \frac{r_0}{2 a_3}$ und bei homöopolaren Kristallen $\frac{W_{2,1}}{W_3} < \frac{r_0}{2 a_3}$. Man ersieht daraus, dass das Züchten homöopolarer Kristalle aus Dampfphase (das ungestörte Weiterwachsen einmal entstandener dreidimensionaler Keime) sich im allgemeinen als günstiger ergibt.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit gehen wir von dem VOLMERschen Gedanken aus, dass das Wachstum und das Auflösen der Kristalle über die Bildung zweidimensionaler Keime vor sich geht, und diskutieren den Fall, dass drei- und zweidimensionaler Keim sich gleichzeitig im Gleichgewicht mit derselben Dampfphase befinden.

Die Bedingung des gemeinsamen Gleichgewichtes ist dadurch gegeben, dass die mittlere Abtrennungsarbeit pro Baustein für eine ganze Flächennetzebene des dreidimensionalen Keimes (die Gleichgewichtskonzentration in der Keimumgebung wird durch diese bestimmt) gleich der Abtrennungsarbeit, gemittelt über eine ganze Randreihe des zweidimensionalen Keimes, sein muss. Beim Gleichgewicht müssen auch die Wahrscheinlichkeiten zur Bildung eines zweidimensionalen Keimes durch Kondensation aus der Dampfphase und durch Anlösung der äussersten Netzebenen des dreidimensionalen Keimes gleich gross sein. Dasselbe gilt für die Wahrscheinlichkeiten zur Anlagerung bzw. Ablösung einzelner Reihen längs des zweidimensionalen Keimes. Auf Grund dieser Bedingungen lässt sich die Labilität des Gleichgewichtes sehr anschaulich deuten.

Diese Betrachtungsweise wird am einfachen kubischen Gitter, als Beispiel eines homöopolaren Kristalls, und am *NaCl*-Gitter, als Beispiel eines heteropolaren Kristalls, angewendet, wobei einige wichtige Einzelheiten näher dargelegt werden.

Sofia, Chemisches Institut (physikalisch-chem. Abteilung) der Universität.

Über den Mechanismus des Gleichgewichts kleiner Kriställchen. II.

Von

R. Kaischew und I. N. Stranski.

(Eingegangen am 6. 4. 34.)

In der vorliegenden Mitteilung wird die Bedeutung der von uns eingeführten mittleren Abtrennungsarbeit $\bar{\varphi}$ an zwei Beispielen erläutert. Es wird noch die Bedeutung von λ in der Dampfdruckgleichung für endliche Kristalle klargelegt, indem es mit $\bar{\varphi}$ identifiziert wird.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit[1]) konnten wir zeigen, dass der Mechanismus des Gleichgewichts kleiner Kriställchen weitgehend geklärt werden kann durch die Einführung des Begriffes der Abtrennungsarbeit, gemittelt über eine ganze Flächennetzebene des dreidimensionalen Keims bzw. über eine ganze Randreihe des zweidimensionalen Keims. In derselben Arbeit haben wir darauf Wert gelegt, die Ergebnisse möglichst mit Hilfe der bis jetzt gebrauchten Begriffe der spezifischen Oberflächen- und Randenergie abzuleiten, trotzdem man sie konsequent nur auf Grund der von uns definierten mittleren Abtrennungsarbeit, welche die Gleichgewichtskonzentration in der Keimumgebung bestimmt, hätte herleiten können. Nachdem die Bedeutung der so definierten mittleren Arbeit für uns als Ausgangspunkt der Betrachtung aller Probleme, welche mit den Vorgängen beim Kristallwachstum verknüpft sind, gesichert erscheint, glauben wir, dass es von Bedeutung ist, in Kürze zu zeigen, wie die wichtigsten Beziehungen auf Grund der neuen Grösse abzuleiten sind.

1. Bei der Herleitung der Thomson-Gibbsschen Gleichung setzt man bekanntlich den Ausdruck $\frac{m}{M} RT \ln \frac{p_{a_3}}{p_\infty}$ gleich der Änderung der freien Oberflächenenergie $\sigma \cdot \Delta O$. Wenn wir hingegen von der mittleren Abtrennungsarbeit ausgehen, so müssen wir konsequent den Ausdruck $\frac{m}{M} RT \ln \frac{p_{a_3}}{p_\infty}$ gleich der Differenz der mittleren Abtrennungsarbeit für den unendlich grossen Kristall und für das Kriställchen mit Kantenlänge a_3 mal Zahl der übersublimierten Atome setzen.

Wir machen wiederum von dem in der ersten Arbeit verwendeten idealisierten Modell eines homöopolaren Kristalls mit einfachem

[1]) I. Mitteilung: I. N. Stranski u. R. Kaischew, Z. physikal. Ch. (B) **26**, 100. 1934.

kubischem Gitter Gebrauch, welches von grösstem Nutzen für solche Überlegungen ist. Wir berücksichtigen nämlich nur die Kräfte, welche zwischen den nächsten Nachbarn im Kristallgitter wirken. Indem wir auch hier die Abtrennungsarbeit zweier nächster Bausteine, welche in Entfernung r_0 voneinander abstehen, mit φ bezeichnen, erhalten wir

$$\frac{m}{M} RT \ln \frac{p_{a_3}}{p_\infty} = n \cdot \Delta\bar{\varphi} = \frac{a_3^2}{r_0^2} \cdot \left[3\varphi - \left(3\varphi - \frac{2r_0}{a_3}\varphi\right)\right] = \frac{2a_3}{r_0}\varphi.$$

Das ist aber genau gleich der Änderung der freien Oberflächenenergie $\sigma \cdot \Delta O = \frac{\varphi}{2r_0^2} \cdot 4a_3 r_0$. Ganz analog kann man auch die entsprechende Beziehung für zweidimensionale Keime ableiten.

2. Wir wollen nun zeigen, wie leicht und übersichtlich sich auf diesem Wege die Bildungsarbeit eines zweidimensionalen Keims auf dem dreidimensionalen Keim durch Kondensation aus der Dampfphase oder durch Anlösung der äussersten Netzebenen des dreidimensionalen Keims herleiten lässt. Durch Gleichsetzung der mittleren Abtrennungsarbeit für die ganze Netzebene des dreidimensionalen Keims mit derjenigen für die ganze Randreihe des zweidimensionalen Keims

$$3\varphi - \frac{2r_0}{a_3}\varphi = 3\varphi - \frac{r_0}{a_2}\varphi = \bar{\varphi}$$

ergibt sich sofort $a_3/a_2 = 2$.

Um nun die Bildungsarbeiten anzugeben, genügt es, die für die Bildung des zweidimensionalen Keims notwendige Gesamtschwankung der freien Energie zu ermitteln. Die notwendige Energieschwankung für die Anlagerung eines einzelnen Bausteins ist gleich der Differenz zwischen der mittleren Abtrennungsarbeit $\bar{\varphi}$ und der Abtrennungsarbeit des sich anlagernden Bausteins. Dann ist die Gesamtschwankung bei der Entstehung des zweidimensionalen Keims durch Kondensation

$$W_2 = \left(3\varphi - \frac{r_0}{a_2}\varphi - \varphi\right) + 2\left(\frac{a_2}{r_0} - 1\right)\left(3\varphi - \frac{r_0}{a_2}\varphi - 2\varphi\right)$$
$$+ \frac{(a_2 - r_0)^2}{r_0^2}\left(3\varphi - \frac{r_0}{a_2}\varphi - 3\varphi\right) = \frac{a_2}{r_0}\varphi = 2a_2\varkappa.$$

Zum gleichen Wert gelangen wir auch bei der Ausrechnung der Gesamtschwankung bei der Entstehung des zweidimensionalen Keims durch Anlösung der äussersten Netzebene des dreidimensionalen Keims:

$$W_2^* = \left(\frac{a_3^2 - a_2^2}{r_0^2} - 2\frac{a_3 - a_2}{r_0}\right)\left(3\varphi - 3\varphi + \frac{r_0}{a_2}\varphi\right)$$
$$+ 2\frac{a_3 - a_2}{r_0}\left(2\varphi - 3\varphi + \frac{r_0}{a_2}\varphi\right) = \frac{a_2}{r_0}\varphi = 2a_2\varkappa.$$

3. Bekanntlich erhält man auf statistischem Wege folgenden Ausdruck für den Dampfdruck eines Kristalls (vorausgesetzt hinreichend tiefe Temperatur und einatomiger Dampf):

$$\ln p = -\frac{\lambda}{kT} + \frac{5}{2}\ln T + \ln\left[\left(\frac{2\pi M}{N}\right)^{3/2}\frac{k^{5/2}}{h^3}\right]. \tag{1}$$

Hierin bedeutet λ die Zunahme an potentielle Energie, welche eine Molekel im Mittel beim Übergang von der Kristalloberfläche in die Dampfphase erfährt. Ist der Kristall unendlich gross, so ist λ genau gleich der Abtrennungsarbeit $\varphi_{1/2}$ einer Molekel von der Lage am halben Kristall zu setzen, und dies ist die Arbeit, welche jedem Kristallbaustein durchschnittlich zugeführt werden muss, um das Gitter (des unendlichgrossen Kristalls) unendlich zu verdünnen. Wir können daher Gleichung (1) auch so schreiben:

$$\ln p_\infty = -\frac{\varphi_{1/2}}{kT} + \frac{5}{2}\ln T + \ln\left[\left(\frac{2\pi M}{N}\right)^{3/2}\frac{k^{5/2}}{h^3}\right]. \tag{1'}$$

Setzen wir nach dem Obigen λ gleich $\bar{\varphi}$, so ändern wir damit beim Ausdruck für einen unendlich grossen Kristall nichts, bekommen aber einen ganz allgemeinen Ausdruck für den Dampfdruck endlicher Kristalle:

$$\ln p_{a_3} = -\frac{\bar{\varphi}_{a_3}}{kT} + \frac{5}{2}\ln T + \ln\left[\left(\frac{2\pi M}{N}\right)^{3/2}\frac{k^{5/2}}{h^3}\right]. \tag{2}$$

Es sei ausdrücklich betont, dass $\bar{\varphi}$ beim endlichen Kristall nicht der durchschnittlichen Arbeit gleich ist, welche pro Baustein dem Kristall zugeführt werden muss, um ihn unendlich zu verdünnen. $\bar{\varphi}$ kann entsprechend auch als die Arbeit definiert werden, welche durchschnittlich pro Baustein zugeführt werden muss, um eine oberste Netzebene der Gleichgewichtsform (bzw. eine Randreihe des zweidimensionalen Keims) vollständig zu verdampfen.

Aus Gleichung (2) und (1') folgt auch sofort die Thomson-Gibbssche Beziehung

$$\ln\frac{p_{a_3}}{p_\infty} = (\varphi_{1/2} - \bar{\varphi}_{a_3})\frac{1}{kT}.$$

Für unser einfaches kubisches Modell ist $\varphi_{1/2} = 3\varphi$ und $\bar{\varphi}_{a_3} = 3\varphi - \frac{2r_0}{a_3}\varphi$, und daher

$$RT\ln\frac{p_{a_3}}{p_\infty} = \frac{2r_0}{a_3}\varphi N = \frac{4r_0^3 N}{a_3}\cdot\frac{\varphi}{2r_0^3} = \frac{4V_m}{a_3}\sigma = \frac{4M\sigma}{a_3\varrho},$$

da $\sigma = \varphi/2r_0^2$ ist.

Sofia, Chemisches Institut (physikalisch-chemische Abteilung) der Universität.

Über das Ausbleiben der Photolyse extrem getrockneten Kohlendioxyds.

Von

Alfred Coehn und Bruno Wolfgang May.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 3. 34.)

Eine Photolyse extrem getrockneten Kohlendioxyds findet nicht statt auch unter Versuchsbedingungen, bei welchen ihr Eintritt das System inhomogen machen würde.

1. In einem Buch „The effects of moisture on chemical and physical changes“ [1]) hat J. W. Smith die zahlreichen bekannt gewordenen Fälle zusammengestellt, in denen physikalische Eigenschaften der Stoffe oder ihr chemisches Verhalten durch weitgehenden Ausschluss von Feuchtigkeit verändert erscheinen. Er hat weiterhin die mannigfachen Versuche zusammengetragen, welche zur Deutung dieses Verhaltens unternommen worden sind. Die Möglichkeit einer einheitlichen, das ganze Erscheinungsgebiet umfassenden Deutung erscheint ihm soweit ausgeschlossen, dass er sogar bei einander ähnlichen Vorgängen eine individuelle, von Fall zu Fall andersartige Wirkung des Wasserdampfes annimmt:

„The relative degrees of drying to wich the substances must be subjected in order to produce the effects described in the following pages differ greatly, they differ so widely, in fact, that it seems wellnigh impossible that they should all be phases of the same phenomenon“ [2]).

Auf eine neue Deutungsmöglichkeit hat in jüngster Zeit Bodenstein hingewiesen. Sie bezieht sich auf solche chemische Vorgänge, bei denen Kettenreaktionen eine Rolle spielen [3]).

Besondere Schwierigkeiten hatte der „Trocknungstheorie“ die Deutung der von Coehn und Mitarbeitern [4]) beschriebenen Erscheinungen bei der Photolyse des Kohlendioxyds geboten. Bodenstein [5])

---

[1]) J. W. Smith, The effects of moisture on chemical and physical changes. Longmans, Green and Co., London 1929. [2]) Loc. cit., S. 1. [3]) Z. physikal. Ch. (B) **20**, 451. 1933. [4]) Coehn und Sieper, Z. physikal. Ch. **91**, 347. 1916. Coehn und Tramm, Z. physikal. Ch. **105**, 356. 1923. Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 458. 1923. Coehn und Spitta, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 401. 1930. [5]) Bodenstein, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 469. 1933.

findet nun gerade in diesen Beobachtungen eine Bestätigung seiner Anschauungen. Die von ihm herangezogenen Arbeiten haben noch zu weiteren, im folgenden mitgeteilten Versuchen geführt, die experimentell bereits abgeschlossen waren, als BODENSTEINS Arbeit erschien. Wenn die Versuche dementsprechend nach Anlage und Durchführung auch noch auf dem Boden der „Trocknungstheorie" stehen, so dürften ihre Ergebnisse — unabhängig von dem Wege ihrer Auffindung — bei der Prüfung der Zweckmässigkeit jeder einschlägigen Theorie heranzuziehen sein.

Folgende Ergebnisse haben — im Sinne der „Trocknungstheorie" — zu den neuen Versuchen geführt:

a) Mit Wasserdampf gesättigtes Kohlendioxyd zeigt bei Ultraviolettbestrahlung keine nachweisbare Zersetzung (COEHN und SIEPER).

b) Zum Zweck der Trocknung über P_2O_5 geleitetes Kohlendioxyd von Atmosphärendruck zeigt bei der Bestrahlung mit Ultraviolett < 2540 Å im stationären Endzustand eine Zersetzung von 18 % (COEHN und SIEPER).

c) War die Verweilzeit über P_2O_5 nicht genügend lange gewesen, waren also im Sinne dieser Arbeiten noch geringe Spuren von Feuchtigkeit vorhanden, so betrug die Zersetzung bei Atmosphärendruck nur 1 % (COEHN und SIEPER).

d) Unter der Annahme, dass die Zersetzung des Kohlendioxyds mit abnehmendem Feuchtigkeitsgehalt ansteigt, muss eine weitere Steigerung der Trocknung die Zersetzung noch weiter treiben. Da es nun beim Kohlendioxyd nicht möglich ist, den Wasserdampfdruck durch Auskühlen mit flüssiger Luft herabzusetzen, stellten COEHN und SPITTA „extrem getrocknetes" Kohlendioxyd durch Photosynthese aus Kohlenoxyd und Sauerstoff her, die beide zuvor bei der Temperatur der flüssigen Luft ausgekühlt waren. Wurde das so hergestellte „extrem getrocknete" Kohlendioxyd bestrahlt, so trat nicht die erwartete — gegenüber der früher erhaltenen — erhöhte Zersetzung ein, vielmehr war die Zersetzung, wenn überhaupt vorhanden, sicher geringer als 1 %.

e) Die Abhängigkeit der photochemischen Gegenreaktion, d. h. der Bildung des Kohlendioxyds aus Kohlenoxyd und Sauerstoff, vom Feuchtigkeitsgehalt, wurde von COEHN und TRAMM bei Zimmertemperatur untersucht, von COEHN und SIEPER und von COEHN und SPITTA bei 250° C. Bei SIEPER war die Trocknung mit P_2O_5 bewirkt, bei TRAMM ohne P_2O_5 durch Auskühlen mit flüssiger Luft. In allen

Fällen[1]) ergab sich Unabhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit vom Grad und der Methode der Trocknung.

Aus den Versuchen a) bis d) war der Schluss gezogen worden, dass für die Photolyse des Kohlendioxyds ein Gebiet optimaler Trocknung existiert, oberhalb und unterhalb dessen die Zersetzung nahezu oder völlig ausbleibt. Es hatte den Anschein, als ob hier neben der auch sonst angenommenen Wirkung des Trocknens noch eine andere, vom Feuchtigkeitsgehalt abhängige Wirkung zum Ausdruck gelangte.

2. Da also das Verhalten der Gegenreaktion die gesuchte Deutung nicht gab, wurde versucht, eine Deutung zu finden durch Änderung der Versuchsbedingungen für die Photolyse selbst. Die Umkehrung des zuerst festgestellten Trocknungseffektes bei weiterer Steigerung der bisherigen Trocknung führte zu der gegenüber der bisherigen umgekehrten Fragestellung: Es sollte nicht mehr untersucht werden, ob mit Steigerung der Trocknung vollständige Zersetzung zu erreichen ist (wie z. B. bei der Photolyse des Ammoniaks[2])), sondern ob bei extremer Trocknung die Zersetzung vollständig ausbleibt, d. h. sich unter die Grenze der Nachweisbarkeit herabdrücken lässt. Die von Coehn und Spitta[3]) angegebene Verringerung von 15% auf 1% war ja lediglich bestimmt durch die Empfindlichkeit des Nachweises für die eingetretene Zersetzung. Die Frage aber, ob überhaupt noch eine Photolyse stattfindet, war durch Erhöhung der Empfindlichkeit der manometrischen Methode nicht zu beantworten, wohl aber dadurch, dass man eines der bei Eintritt der Photolyse entstehenden Reaktionsprodukte, Kohlenoxyd oder Sauerstoff, entfernt und so den Fortgang der Reaktion bewirkt. Man kann z. B. den Sauerstoff an Quecksilber binden. Die Beweiskraft dieses Verfahrens ist aber bei Ausgang von der Trocknungstheorie an die Voraussetzung geknüpft, dass hochgetrocknetes Quecksilber sich mit hochgetrocknetem Sauerstoff bei Bestrahlung mit Ultraviolett von geeigneter Wellenlänge verbindet.

Um zu prüfen, ob das der Fall ist, war hochgetrocknetes reines Quecksilber herzustellen. Als einzige Möglichkeit, Quecksilber zu trocknen, schien eine mehrfache Destillation über feinst verteiltes Phosphorpentoxyd in Frage zu kommen. 100 cm³ Queck-

[1]) Für P_2O_5-Trocknung vgl. insbesondere die Kurven Fig. 5, Z. physikal. Ch. **91**, 360. 1916. [2]) Coehn und Prigent, Z. Elektrochem. **20**, 275. 1914. [3]) Coehn und Spitta, loc. cit.

silber wurden nach dem von E. DUHME[1]) beschriebenen Verfahren gereinigt und in die durch Fig. 1 veranschaulichte Trockenapparatur gebracht. Die benutzte Anordnung (Fig. 1) liegt in der Zeichenebene mit Ausnahme des oberen mittleren Teiles, der um die Gerade X—X nach hinten geklappt zu denken ist. Die gesamte Apparatur bestand aus Quarz und war wie üblich gereinigt und verblasen.

Das vorbehandelte Quecksilber, von dem bei seiner zweiten Destillation etwa 8 cm³ in V eindestilliert waren, wurde an der Stelle D angesetzt. Durch das 30 cm lange Rohr C wurde Phosphorpentoxyd im Sauerstoffstrom aus einem in C befindlichen Eisenschiffchen aus reinem Elektrolyteisen in mehrfachen Absätzen nach P sublimiert.

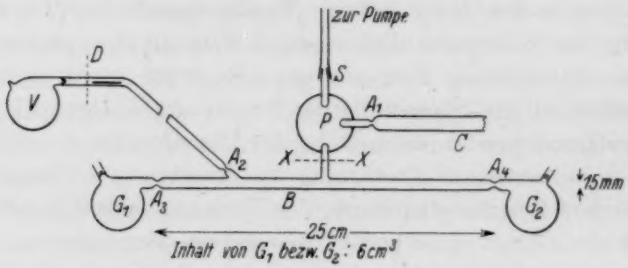


Fig. 1.

Sodann wurde bei A_1 abgeschmolzen. Anschliessend wurde in der gesamten Anordnung ein Hochvakuum hergestellt, der Zertrümmerungsverschluss von V geöffnet, in das Rohr B und somit in G_2 aus V etwa 3 cm³ Quecksilber destilliert und A_2 abgeschmolzen. Das Quecksilber konnte nunmehr abwechselnd von G_2 nach G_1 und umgekehrt destilliert werden, da die Apparatur um den Schliff S drehbar war und je nach Bedarf eines der beiden Gefässe gehoben werden konnte. Es wurden insgesamt 30 Destillationen ausgeführt. Eine dreistufige Quecksilberdiffusionspumpe sorgte während jeder dieser 30 Destillationen für Aufrechterhaltung des Vakuums. Schliesslich wurde das auf diese Weise getrocknete Quecksilber in die beiden Gefässe G_1 und G_2 verteilt und A_3 und A_4 abgeschmolzen.

Das so vorbereitete Quecksilber wurde durch Öffnen eines Zertrümmerungsverschlusses mit Sauerstoff zusammengebracht, der wie

[1]) DUHME, Diss., Göttingen 1922. Später noch verbessert bei Nachprüfung von MIETHES Golddarstellung: DUHME und LOTZ, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern 5, 128. 1926.

bei COEHN und SPITTA[1]) beschrieben hochgetrocknet war. Die Belichtung erfolgte in der COEHN-BECKERschen Quarzlampe[2]), in die das Reaktionsgefäss *R* nach dem Abschmelzen eingehängt wurde.

Schon nach 1stündiger Belichtung zeigte sich ein starker, goldgelber Beschlag an den Wänden und eine starke Schwärzung der Quecksilberoberfläche: Hochgetrockneter Sauerstoff reagiert also bei Belichtung mit Ultraviolett mit hochgetrocknetem Quecksilber.

Die Darstellung des Kohlendioxyds erfolgte ebenfalls wie bei COEHN und SPITTA durch Photosynthese aus hochgetrocknetem Sauerstoff und Kohlenoxyd in der Anordnung der Fig. 2. Die am Quarz-Spiralmanometer *M* gemessenen Drucke waren folgende:

Sauerstoffdruck: 268 mm *Hg*,
Gesamtdruck: 617 mm *Hg*.

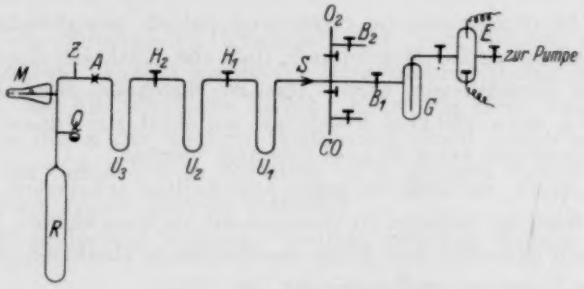


Fig. 2.

Nach Abschmelzen von *A* wurde das so erhaltene hochgetrocknete Kohlenoxyd-Sauerstoffgemisch in der schon erwähnten Quarzlampe bei etwa 250° C belichtet, das gebildete Kohlendioxyd in *R* ausgefroren und die Restgase bei *Z* (Zertrümmerungsverschluss mit Abschmelzstelle) abgepumpt. Die Druckabnahme nach $2^1/_2$stündigem Belichten betrug 122 mm *Hg*, was einem Umsatz von 70 % entspricht. Es war also ein Kohlendioxyddruck von 244 mm *Hg* zu erwarten. Der tatsächliche Druck nach Abpumpen der Restgase war 240 mm *Hg*.

Nun wurde das auf diese Weise hergestellte Kohlendioxyd $2^1/_2$ Stunden belichtet mit dem Erfolg, dass sich wie bei COEHN und SPITTA manometrisch keine Zersetzung nachweisen liess. Sodann

[1]) COEHN und SPITTA, loc. cit., S. 403 bis 405. [2]) Siehe z. B. COEHN und SIEPER, Z. physikal. Ch. **91**, 347. 1916.

wurde auf die oben beschriebene Weise das in *Q* befindliche Quecksilber in das Reaktionsgefäss gebracht und zum zweitenmal belichtet.

Die Belichtung reinen hochgetrockneten Kohlendioxyds bei Anwesenheit reinen hochgetrockneten Quecksilbers zeigte schon nach 1 Stunde eine lebhafte Reaktion des Quecksilbers mit dem entstandenen Sauerstoff.

Für dieses Ergebnis gibt es drei verschiedene Erklärungsmöglichkeiten:

Man kann annehmen, dass das Kohlendioxyd tatsächlich minimal zersetzt und das System durch Bindung des entstehenden Sauerstoffes an Quecksilber inhomogen gemacht wird.

Man könnte sodann vom Standpunkt der Trocknungstheorie aus vermuten, dass das benutzte Quecksilber doch noch Feuchtigkeitsspuren enthält und so die Reaktion mit dem entstehenden Sauerstoff eingetreten sei.

Diese Deutungsversuche erschienen jedoch unwahrscheinlich im Hinblick auf die dritte Möglichkeit, dass die Reaktion durch Quecksilberdampf sensibilisiert wird. Das ist durchaus möglich, da die Linie 2536 Å etwa 120 kcal überträgt, während zur Dissoziation des Kohlendioxyds nur etwa 68 kcal benötigt werden.

3. Ein Stoff, bei dem die gegen Quecksilber erhobenen Einwände nicht zutreffen, der sicherer zu trocknen ist als Quecksilber, Sauerstoff nachzuweisen gestattet und keine sensibilisierte Reaktion gibt[1]), weil er nicht im Gasraum vorhanden ist, ist Silber.

L. Moser[2]) hat beobachtet, dass eine polierte Silberplatte, welche einige Stunden in der Sonne gelegen hatte, sich so veränderte, dass sich Quecksilberdämpfe an den belichteten Stellen niederschlagen liessen.

Waterhouse[3]) fand, dass diese Bilder auf einer Silberplatte sich auch durch physikalische Entwicklung — in einer Lösung von Eisen-(2)-sulfat und Silbernitrat — hervorrufen lassen. Er gelangt aber zu der Ansicht, dass die dazu erforderliche Veränderung des Silbers im Licht nur bei Anwesenheit von Sauerstoff im Gasraum eintritt. Um nun zu prüfen, ob dieses Verhalten für den von uns angestrebten Zweck benutzt werden kann, wurden Platten aus chemisch reinem Silber nach dem Polieren mit Wiener Kalk und Alkohol unter einer

[1]) Vgl. hierzu Hirst und Rideal, Nature **116**, 899. 1925. [2]) L. Moser, Pogg. Ann. **56**, 210. 1842. Siehe ferner E. Waidele, Pogg. Ann. **59**, 263. 1843. [3]) Waterhouse, Chem. N. **82**, 1 und 13. 1900.

Schablone belichtet und dann im physikalischen Entwickler nach Lumière und Seyewetz[1]) (silbernitrathaltiges Natriumsulfit und Paraphenylendiamin) entwickelt. Zur Belichtung diente eine Quarz-Quecksilber-Niederdrucklampe ohne Selbstumkehr, deren Elektroden mit fließendem Wasser gekühlt wurden. Die Lampe brannte mit einer Stromstärke von 4 A. Die Entfernung der Silberplatten vom Lichtbogen betrug 1·5 bis 2 cm. Die Belichtung fand in einem Quarzrohr Q (Fig. 3) statt, welches an der Stelle B—B aufgeschnitten und,

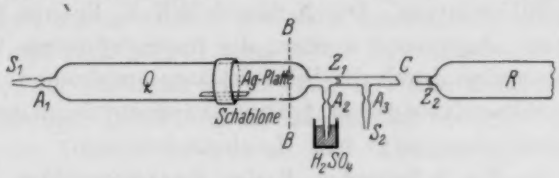


Fig. 3.

nachdem die Silberplatte hineingebracht war, wieder zusammengeblasen wurde. Aussen wurde ein 2 cm breiter Nickelring herübergeschoben, der als Schablone diente. Es wurde stets von unten belichtet, um durch die kürzere Entfernung einen möglichst scharfen Schatten der Schablone zu erhalten. (Die übrigen Anordnungen der Fig. 3 werden später jeweilig erläutert.)

Durch zahlreiche Versuche wurden folgende Ergebnisse sichergestellt:

	Vorbehandlung der Platten	Belichtung	Ergebnis
1	Wie angegeben	30 Min. in Luft	entwickelbares Bild
2	Wie angegeben	30 Min. in Wasserstoff	„ „
3	Wie angegeben, sodann einstündiges Erhitzen auf mittlere Rotglut, sowie Erkaltenlassen im trockenen Wasserstoffstrom	30 Min im (Wasserstoff-) Vakuum	kein Bild
4	Wie bei 3	30 Min. bei Anwesenheit von über H_2SO_4 getrocknetem O_2	entwickelbares Bild
5	Wie bei 3	30 Min. bei Anwesenheit von hochgetrocknetem O_2	„ „

[1]) Lumière und Seyewetz, C. r. **153**, 102. 1911.

In den Versuchsgruppen 1, 4 und 5, bei denen Sauerstoff im Gasraum vorhanden ist, zeigten die Silberplatten nach der Entwicklung ein deutliches Bild der Schablone dergestalt, dass sich Silber aus dem Entwickler gleichförmig an den belichteten Stellen abschied.

Zu 2. Die hier erhaltenen Bilder entstanden durch Einwirkung des in der Platte noch okkludierten oder adsorbierten Sauerstoffes auf das Silber während der Bestrahlung.

Zu 3. Fig. 3 zeigt die aus Quarz bestehende Anordnung zum Glühen der Silberplatten. Durch den Schliff S_1 konnte Wasserstoff eingeleitet bzw. abgepumpt werden; der durchströmende Wasserstoff konnte rechts unten durch die Schwefelsäure entweichen. Nach dem Erkalten der Silberplatte wurde A_2 abgeschmolzen, durch den Schliff S_1 der Wasserstoff abgepumpt und A_1 abgeschmolzen.

Zu 5. In Fig. 3 bedeutet R das Reaktionsgefäss der Fig. 2, welches, wie dort beschrieben, mit bei der Temperatur der flüssigen Luft getrocknetem Sauerstoff gefüllt wurde. Es hatte für diese Versuche an seinem unteren Ende einen Zertrümmerungsverschluss Z_2. Unabhängig davon wurde eine Silberplatte in der eben beschriebenen Weise vorbereitet und in dem Quarzrohr Q, in welchem sie sich befand, sodann ein Hochvakuum erzeugt. Darauf wurden die beiden Quarzgefässe an der Stelle C zusammengeschmolzen und durch den Schliff S_2 der Verbindungsraum der Gefässe Q und R evakuiert und schliesslich A_3 abgeschmolzen. Nun wurden die beiden Zertrümmerungsverschlüsse Z_1 und Z_2 geöffnet, so dass sich der in R befindliche Sauerstoff in der gesamten Anordnung verteilen konnte.

Im Gefäss R herrschte vor dem Öffnen von Z_2 ein Sauerstoffdruck von 264 mm *Hg*. Nach Ausdehnung des Sauerstoffes betrug der Druck 159 mm *Hg*. Bei einer Wiederholung des Versuches, die das gleiche Ergebnis hatte, betrug der Sauerstoffdruck vor der Ausdehnung 269, nach der Ausdehnung 165 mm *Hg*. Dass das Verhältnis der beiden Drucke bei diesen und den folgenden Versuchen nicht genau das gleiche ist, hängt mit Änderungen des Rauminhaltes zusammen, die durch das jedesmal von neuem erforderliche Zusammensetzen der Apparatur verursacht waren.

Durch die Versuche der Gruppe 5 ist bewiesen, dass hochgetrockneter Sauerstoff bei Belichtung im Ultraviolett mit im Wasserstoffstrom geglühten Silberplatten reagiert.

Durch weitere Versuche, bei denen das mit Sauerstoff gefüllte Quarzrohr belichtet wurde, wobei die Platte selber vor Bestrahlung

geschützt war, wurde gezeigt, dass eine wesentliche Voraussetzung für entwickelbare Bilder die direkte Bestrahlung des Silbers ist. Diese Versuche zeigen ferner, dass der Vorgang der Bildentstehung nicht einfach durch Einwirkung von im Licht entstandenem Ozon auf Silber erklärt werden kann[1]).

In gleicher Weise wurde sodann die Belichtung reinen hochgetrockneten Kohlendioxyds bei Gegenwart einer im Wasserstoffstrom geglühten Silberplatte ausgeführt. Das Kohlendioxyd wurde wieder, wie oben beschrieben, synthetisch aus Sauerstoff und Kohlenoxyd hergestellt. Der Sauerstoffdruck betrug 262 mm *Hg*, der Gesamtdruck 610 mm *Hg*. Die Druckabnahme war nach $2^1/_2$stündiger Belichtung im Endzustand 610 mm *Hg*. Dies entspricht einem Umsatz von 66%. Der Kohlendioxyddruck betrug nach dem Abpumpen der Restgase 227 mm (theoretischer Wert 230 mm *Hg*), nach Ausdehnung des Kohlendioxyds auf die gesamte Anordnung der Fig. 3 140 mm *Hg*. Die Silberplatte zeigte nach $1^1/_2$stündiger Belichtung beim Entwickeln kein Bild.

Bei einem zweiten Versuch betrug der Sauerstoffdruck 260, der Gesamtdruck 559 mm *Hg*. Es ergab sich nach $2^1/_2$stündiger Belichtung eine Druckabnahme von 118 mm *Hg*, was einen Umsatz von 79% bedeutet. Der Kohlendioxyddruck betrug nach dem Abpumpen der Restgase 229 mm (theoretischer Wert 236 mm *Hg*), nach Ausdehnung des Kohlendioxyds auf die gesamte Anordnung 141 mm *Hg*. Auch bei diesem Versuch wurde nach $1^1/_2$stündiger Belichtung kein entwickelbares Bild erhalten; das bedeutet, dass das benutzte Kohlendioxyd nicht zersetzt wurde.

Als Kontrollversuche wurden eine Silberplatte mit schwefelsäuretrockenem Kohlendioxyd, dessen Zersetzung im stationären Zustand weniger als 1% beträgt, und eine zweite mit strömend über P_2O_5 getrocknetem Kohlendioxyd, welches bei Abwesenheit der Silberplatte je nach der Strömungsgeschwindigkeit eine Zersetzung von 20 bis 24% zeigte, je $^1/_2$ Stunde belichtet. Diese Versuche wurden bei einem Kohlendioxyddruck von 150 mm *Hg* angestellt. Beide Platten zeigten nach der Entwicklung gleiche Bilder der Schablone.

Aus diesen Versuchen ist eindeutig zu schliessen, dass Kohlendioxyd, welches aus Kohlenoxyd und Sauerstoff — beide Gase bei

[1]) Siehe hierzu Manchot und Kampschulte, Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 2891. 1907; **42**, 3942. 1909.

der Temperatur der flüssigen Luft getrocknet — durch Photosynthese hergestellt ist, durch Belichtung im Quarz-Ultraviolett keine Zersetzung erfährt.

4. Die Diskussion der Ergebnisse, welche die nicht sensibilisierte photochemische Zersetzung des Kohlendioxyds geliefert hat, ist dadurch erschwert, dass eine messbare Absorption des Kohlendioxyds in dem hier wirksamen Gebiet des Ultravioletts nicht festzustellen ist.

Die Verhältnisse liegen ähnlich wie beim Wasserdampf, der auch keine deutliche Absorption oberhalb von $\lambda = 2050$ Å zeigt. Bei dieser Wellenlänge ist der Extinktionskoeffizient α gemäss $I = I_0 \cdot 10^{-\alpha d}$ nur $0{\cdot}0005\ \mathrm{cm}^{-1}$ [1]). Trotzdem wird Wasserdampf nach Coehn und Grote [2]) in gut messbarem Betrage zersetzt. Eine mögliche Deutung wäre die Annahme, dass Wasserdampf spurenweise thermisch dissoziiert, dass der entstandene Sauerstoff absorbiert [3]) und sodann in analoger Weise wie Quecksilber bei Franck und Cario [4]) die Wasserzerlegung sensibilisiert.

Macht man diese Annahme auch für die photochemische Kohlendioxydzerlegung, dann müsste es möglich sein, durch Zusatz von Sauerstoff die Zerlegung des Kohlendioxyds zu sensibilisieren. Coehn und Spitta [5]) konnten aber zeigen, dass Sauerstoffzusatz keinen Einfluss auf die Zersetzung des Kohlendioxyds ausübt.

Die Vermutung, dass eine chemische Mitwirkung des Wasserdampfes an der Zersetzung vorliege [6]), wurde dadurch widerlegt, dass sich weder Formaldehyd noch Ameisensäure nachweisen liessen.

Die Möglichkeit, dass der Wasserdampf einen Einfluss auf die Gegenreaktion, also auf die Bildung des Kohlendioxyds haben könnte, wurde, wie oben dargelegt, von Coehn und Sieper bzw. Tramm [7]) geprüft und widerlegt.

Bodenstein [8]) ist nun in Verallgemeinerung experimenteller Ergebnisse, die er bei der Nachprüfung der Angaben über die Wirkung der Trocknung auf die Bildungsgeschwindigkeit des Chlorwasserstoffes erhalten hat, zu der Ansicht gelangt, dass die beim Trocknen sich einstellenden Effekte nur zufällig, nicht ursächlich mit der Anwesenheit oder Abwesenheit von Wasserdampfspuren verknüpft sind und

---

[1]) Granath, Physic. Rev. **33**, 1073. 1929. [2]) Coehn und Grote, Nernst-Festschrift **1912**, 136. [3]) E. Warburg, Ber. Berl. Akad. **1913**, 664; **1914**, 872; **1915**, 230. [4]) Franck und Cario, Z. Physik **11**, 161. 1922. [5]) Coehn und Spitta, loc. cit. [6]) Coehn und Sieper, loc. cit. [7]) Coehn und Sieper bzw. Tramm, loc. cit. [8]) Bodenstein, Z. physikal. Ch. (B) **20**, 451. 1933.

dass die als Trocknungseffekt bezeichnete Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit sich nur zeigen kann, wenn der Vorgang in Reaktionsketten abläuft. Im Falle von Kettenreaktionen können starke Reaktionshemmungen durch die Anwesenheit von Verunreinigungen eintreten, indem etwa an den Wänden fester in den Reaktionsraum gelangter Teilchen die Reaktionskette in geringerem oder grösserem Betrage verkürzt wird. Aus dem bisherigen experimentellen Befunde kann geschlossen werden, dass die Entstehung solcher fester Teilchen bzw. die Wirksamkeit ihrer Wände mit zunehmender Trocknung ansteigt und durch späteren Zusatz von Wasserdampfspuren wieder herabgesetzt wird.

Für die photochemische Chlorwasserstoffbildung nehmen Bernreuther und Bodenstein[1]) an, dass bei der zum Zwecke der Absorptionsmessungen in dem Quarzgefäss zunächst vorgenommenen Belichtung des Chlors Chloratome und damit auch Siliciumchloride entstanden sind und sie vermuten, dass das Ausbleiben der Chlor-Wasserstoffvereinigung bei sauerstofffreien Gasen[2]) im sichtbaren Licht nicht in der Abwesenheit von Wasserdampf[3]), sondern vielmehr in der Anwesenheit der Siliciumverbindungen im Gasraum zu suchen ist. Sie stellten insbesondere fest, dass Zusätze von Gold-, Silicium- und Quecksilberchlorid die Ausbeuten auf $^1/_{1000}$ bzw. $^1/_{50}$ und $^1/_3$ herabsetzen. Es wird daraus geschlossen, dass die stark verminderte Quantenausbeute bei Coehn und Jung bzw. Heymer[4]) auf die Anwesenheit von Goldchlorid zurückzuführen sei.

Diese Annahme scheint in der Tat gerechtfertigt, da Spuren von Gold-(3)-chlorid in den Reaktionsraum gekommen sein können. Es gelingt aber nicht, auf diese Weise die oben erwähnten Versuche von Coehn und Tramm[5]) zu deuten, da bei ihnen zur Darstellung des Chlors kein Gold-(3)-chlorid benutzt wurde. Man brauchte ferner eine Zusatzannahme, etwa in der Art, dass Stoffe, die bei hoher Trocknung kettenabbrechend wirken, wie ein unter Umständen entstehendes

[1]) Bernreuther und Bodenstein, Ber. Berl. Akad. **1933**, 333. [2]) Nach Bodenstein und Dux (Z. physikal. Ch. **85**, 297. 1913) wirkt Sauerstoff proportional seiner Konzentration bei der Chlorknallgasvereinigung hemmend. [3]) Coehn und Tramm, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 458. 1923. Z. physikal. Ch. **105**, 356. 1923. Coehn und Jung, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 696. 1923. Z. physikal. Ch. **110**, 705. 1924. Siehe hierzu auch Coehn und Heymer, Naturw. **14**, 299. 1926 sowie Kornfeld und Müller, Z. physikal. Ch. **117**, 242. 1925 und **118**, 476. 1925. [4]) Coehn und Jung bzw. Heymer, loc. cit. [5]) Coehn und Tramm, loc. cit.

Siliciumchlorid oder Oxychlorid, bei Zusatz von Wasserdampf — etwa, indem sie davon umhüllt werden — diese Eigenschaft wieder verlieren. Da diesbezügliche Versuche noch nicht unternommen worden sind, steht die Deutung der Versuche von COEHN und TRAMM noch offen.

Wenigstens hingewiesen sei hier noch darauf, dass auch der Vorlesungsversuch, mit dem BAKER[1]) den Einfluss der Feuchtigkeit auf die photochemische Chlorwasserstoffbildung demonstriert, eines experimentell begründeten Ersatzes für die von BAKER gegebene Deutung bedarf.

Die in der vorliegenden Untersuchung behandelte photochemische Dissoziation des Kohlendioxyds gehört zu den Vorgängen, die einen Trocknungseffekt zeigen, aber sicher nicht als Kettenreaktion verlaufen. Das ist nach BODENSTEIN[2]) darauf zurückzuführen, dass die Gegenreaktion, die Vereinigung der Komponenten, eine Kettenreaktion ist und als solche empfindlich ist gegen Verunreinigungen, die — bei der Trocknungsprozedur in das System gelangt — zum Abbruch der Kette führen können. Im Falle starker Dissoziation des Kohlendioxyds[3]) ist eine Verunreinigung vorhanden (vom Phosphorpentoxyd herrührend), die die zur Vereinigung führende Kette der Gegenreaktion verkürzt. Verweilt aber das Kohlendioxyd durch Monate über Phosphorpentoxyd[4]), so hat sich dieses automatisch gereinigt, indem die in dem frisch destillierten vorhandene flüchtige Verunreinigung durch adsorbierten Sauerstoff zu schwer flüchtigem Phosphorpentoxyd aufoxydiert ist. Wird weiterhin ein Kohlendioxyd, das durch langsames Strömen über Phorphorpentoxyd zu 18% zersetzbar geworden ist, über flüssiger Luft fraktioniert und dadurch unzersetzlich[4]), so rührt das nach BODENSTEIN daher, dass die Verunreinigung ausgefroren, also aus dem Reaktionsraum entfernt worden ist. Wird dieses letzte Gas durch Zusatz von nur schwefelsäuretrockenem Kohlendioxyd wieder zersetzlich[4]), so geschieht dies nach BODENSTEIN dadurch, dass die Schwefelsäure einen neuen Kettenbrecher hineingebracht hat.

Die Möglichkeit von alledem sei zugegeben. BODENSTEIN selbst behauptet ja auch nicht, dass es bewiesen sei. Warum aber zeigt sich dieses bei der photochemischen Kohlendioxyddissoziation so überaus

[1]) BAKER, Nature **131**, 27. 1933. [2]) BODENSTEIN, Z. physikal. Ch. (B) **20**, 451. 1933 und **21**, 469. 1933. [3]) COEHN und SIEPER, loc. cit. [4]) COEHN und SPITTA, loc. cit.

drastisch in die Erscheinung tretende unterschiedliche Verhalten bei verschiedenen Verunreinigungen nicht dort, wo es doch seinen Sitz haben soll; warum zeigt es sich nicht, wenn man Kohlenoxyd und Sauerstoff verschieden vorbehandelt[1]) und dann unter denselben Umständen bei derselben Temperatur mit demselben Ultraviolett bestrahlt wie vorher das Kohlendioxyd?

Und wenn das von uns aus den Komponenten hergestellte, „extrem trocken" genannte Kohlendioxyd aus dem Grunde nicht zersetzbar ist, weil keine Verunreinigungen vorhanden sind und deshalb die Ketten der Bildungsreaktion unverkürzt ablaufen, so hätte die Bildungsreaktion zu Ende gehen müssen. Weder COEHN und SPITTA noch wir haben aber die hiernach zu fordernde 100 %ige Vereinigung gefunden. Die Bildungsreaktion macht Halt bei 60- bis 80 %iger Vereinigung, während nach den oben mitgeteilten Versuchen keine Andeutung der hiernach zu erwartenden 20- bis 40 %igen Photolyse sich gezeigt hat.

BODENSTEIN weist mit Recht darauf hin, dass eine nähere Untersuchung der Vereinigung von Kohlenoxyd und Sauerstoff vorgenommen werden müsse[2]).

Wir möchten unsere Mitteilung nicht schliessen ohne zu betonen, dass auch nach unserer Meinung die Diskussion über den Feuchtigkeitseinfluss bei chemischen Reaktionen durch Herrn BODENSTEIN eine erhebliche Förderung erfahren hat dadurch, dass er statt wie bisher die Rolle des Wasserdampfes zu suchen, die prinzipielle Frage stellte, ob der Wasserdampf überhaupt Träger der festgestellten Wirkung sei. Andererseits aber glauben wir aus unseren Versuchen über die Photolyse des Kohlendioxyds und aus dem der Erwartung widersprechenden Verlauf der Gegenreaktion schliessen zu dürfen, dass im Sinne des an den Eingang dieser Arbeit gestellten Zitates eine einheitliche Deutung der bei den Trocknungsversuchen beobachteten Erscheinungen sich nicht geben lässt und dass speziell bei der Photolyse des Kohlendioxyds neben dem von Herrn BODENSTEIN gekennzeichneten Einfluss noch ein anderer — vermutlich doch dem Wasserdampf zuzuschreibender — Einfluss zur Deutung der gefundenen Erscheinungen herangezogen werden muss.

[1]) Mit P_2O_5 als Trockenmittel: COEHN und SIEPER, Z. physikal. Ch. **91**, 360. 1916. Ohne chemische Trockenmittel: COEHN und TRAMM, Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 1148. 1920. [2]) Wie uns Herr BODENSTEIN mitteilte, ist eine derartige Untersuchung in seinem Institut im Gange.

Zusammenfassung.

1. Die Befunde vorangegangener Untersuchungen über die photochemische Zerlegung des Kohlendioxyds werden bestätigt. Durch Schwefelsäure geleitetes Kohlendioxyd wird im unzerlegten Ultraviolett weniger als 1% zerlegt, sehr langsam über Phosphorpentoxyd geleitetes bei Atmosphärendruck zu 18%, ohne chemische Trockenmittel aus fraktioniert destilliertem Kohlenoxyd und Sauerstoff dargestelltes Kohlendioxyd sicher weniger als 1%.

2. Die Frage, ob dieses letzte, als extrem trocken bezeichnete durch Bestrahlung mit Ultraviolett überhaupt eine nachweisbare Zersetzung erfährt, wird geprüft durch Ultraviolettbestrahlung einer im Gasraum befindlichen Silberplatte, von der gezeigt werden konnte, dass bei Anwesenheit geringer Sauerstoffspuren die bestrahlte Stelle so verändert wird, dass daselbst ein im physikalischen Entwickler hervorrufbares Bild entsteht. Es ergibt sich, dass das extrem trocken genannte Kohlendioxyd überhaupt keine Zersetzung erfährt.

3. Auf Grund der Ergebnisse wird die von BODENSTEIN gegebene Deutung der Trockeneffekte an Kettenreaktionen diskutiert.

Die Durchführung der Arbeit war ermöglicht durch Mittel, die die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung stellte.

Göttingen, Photochemische Abt. d. Inst. f. physikal. Chemie d. Universität.
Oktober 1933.

Messung des RAMAN-Effektes bei tiefen Temperaturen.

Von

H. Epstein und W. Steiner.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 4. 34.)

Es wird eine Apparatur beschrieben, die es gestattet, den Einfluss der Temperatur und des Aggregatzustandes auf das RAMAN-Spektrum zwischen $+50°$ und $-150°$ C zu untersuchen. Einige intensive RAMAN-Linien von flüssigem und festem Benzol werden genau vermessen, wobei eine Wellenzahlerniedrigung zwischen 0 und $2‰$ gefunden wird. Für das Maximum der RAMAN-Schwingungsbande von flüssigem Jodwasserstoff ergibt sich $\nu_{III} = 2165\ cm^{-1}$; im festen Zustand ist die Schwingungszahl des Maximums um rund $2{\cdot}5‰$ geringer. Die Grössenordnung dieser Frequenzabnahmen ist theoretisch verständlich.

§ 1. Einleitung.

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des RAMAN-Effektes ist für viele Probleme von grosser Wichtigkeit. Hierunter fällt zunächst die Prüfung des Intensitätsverhältnisses von blau- zu rotverschobenen RAMAN-Linien (R.L.)[1]), bei der man sich aber immer auf Temperaturen oberhalb von 0° C beschränkte, obwohl die mit sinkender Temperatur wachsende Linienschärfe die Intensitätsmessung erleichtern würde (siehe K.S. 94; K.N. 125; 159)[1]).

Die Verwendung von Temperaturen unterhalb von 0° C wird jedoch unumgänglich bei der Untersuchung der Abhängigkeit des RAMAN-Effektes vom Aggregatzustand und von denjenigen Vorgängen in Kristallen bei tiefen Temperaturen, die einen Einfluss auf das RAMAN-Spektrum ausüben können.

Der Übergang gasförmig→flüssig ist bisher an einer Reihe einfach zusammengesetzter Gase gemessen worden (K.S. 126); eine etwaige Frequenzänderung liegt bei den Gasen mit unpolaren Molekeln fast immer innerhalb der beträchtlichen Messfehler, während bei den polaren Gasen eine starke Frequenzabnahme beobachtet wird, sofern

[1]) Folgende Abkürzungen werden verwendet:
R.L. = RAMAN-Linie.
K.S. = Seitenzahl im Buch von K. W. F. KOHLRAUSCH: „Der SMEKAL-RAMAN-Effekt." Berlin 1931.
K.N. = Nummer des Literaturverzeichnisses auf S. 354ff. des erwähnten Buches.
L. = Literaturverzeichnis am Ende dieser Arbeit.

nicht einzelne Linien durch Assoziationseffekte sogar ganz ausfallen (K.S. 127; L. 30).

Der Übergang flüssig→fest wurde nur an ganz wenigen Substanzen und mit geringer Genauigkeit untersucht[1]). Diese im Vergleich zur gesamten RAMAN-Effektforschung geringe Zahl von Messungen unterhalb von 0° C wurde — ausgenommen die Arbeit von MACLENNAN (L. 19) — mit Kryostaten ausgeführt, die das Einhalten einiger bestimmter Temperaturen und keine kontinuierliche Temperaturänderung gestatteten. Wie nachteilig jedoch das Arbeiten mit festen Temperaturbädern ist, erkennt man am Beispiel des CO_2; hier konnte BAER (L. 1) an dem durch rasches Abkühlen gewonnenen CO_2-Pulver keine R.L. finden, während MACLENNAN durch kontinuierliche Temperaturerniedrigung einen klaren Kristallblock und mit diesem intensive R.L. erhielt[2]).

Es gibt nun eine Reihe von Problemen, zu deren Klärung weder der kältetechnische noch der optische Teil der in den zitierten Arbeiten benutzten Apparate ausreicht. Aus einer genauen Kenntnis der Frequenz- und Intensitätsänderungen beim Übergang flüssig→fest könnte man Schlüsse über die Kraftwirkungen ziehen, die infolge der geringen Abstandsverkleinerung zwischen den Molekülen und ihrer regelmässigen Anordnung im Gitter auftreten. Ferner liessen sich diejenigen Umwandlungen in Kristallen bei tiefen Temperaturen, die im Zusammenhang mit der von PAULING u. a. (L. 24; 29) gegebenen Theorie über die Rotation von Molekülen in Kristallen stehen, mit Hilfe des RAMAN-Spektrums gut untersuchen; die entsprechende Messung des Ultrarotspektrums ist recht schwierig (siehe HETTNER L. 15) und bei unpolaren und schwach polaren Molekeln nur auf das Rotations-Schwingungsspektrum anwendbar.

Bei der Konstruktion einer Apparatur, die die Untersuchung der erwähnten Vorgänge gestattet, sind folgende Anforderungen zu erfüllen:

---

[1]) Während bei K.S. 129 nur Benzophenon und Eis angeführt werden, liegen neuerdings Messungen über CO_2 (L. 19) und über NH_3, CH_4, CCl_4 und N_2O_4 (L. 30) vor. [2]) Die Messgenauigkeit bei MACLENNAN leidet unter der geringen Dispersion (70 Å/mm) des verwendeten Spektrographen. Die kürzlich erschienene Arbeit von G. B. SUTHERLAND zeigt wieder die Nachteile fester Temperaturbäder (flüssige Luft), wenn z. B. Methan durch rasches Abkühlen zu einer „amorphous mass" erstarrt, die infolge starker Zerstreuung des Primärlichtes die photographische Platte kontinuierlich schwärzt. Trotz der Dispersion von 93 cm^{-1}/mm sind die Messfehler rund 2 cm^{-1}, da der Verfasser ungefiltertes Hg-Licht verwendet und auf genaue Auswertung der Platten wohl keinen besonderen Wert legt.

a) Zur Erzielung hinreichender Messgenauigkeit ist ein Spektrograph grösserer Dispersion zu verwenden, der im allgemeinen eine geringe Lichtstärke (Öffnung 1 : 4 bis 1 : 10) besitzen wird; da ferner photochemisch möglichst unwirksames (4000 Å) und linienarmes (Helium) Erregerlicht verwendet werden sollte, ist die gesamte Apparatur für lange Belichtungszeiten von 10 bis 100 Stunden einzurichten. Dementsprechend ist der optische Teil möglichst stabil auszuführen (§ 2; 5ff.).

b) Der Kryostat, dessen Temperatur aus den oben besprochenen Gründen kontinuierlich veränderlich sein muss, soll möglichst sicher und selbsttätig arbeiten (§ 2; 2, 2); deshalb ist die primitive Anordnung von DAURE (K.S. 30), die auch von BAER und SUTHERLAND angewendet wurde, unbrauchbar, da sie nicht die Herstellung klarer Kristalle ermöglicht. (Die zur Vermeidung der störenden Reflexion des Erregerlichtes an stark zerrissenen Kristallen üblichen Kunstgriffe (K.S. 37) sind bei tiefen Temperaturen nicht mehr anwendbar.) Als Bereich, in dem die Temperatur der zu untersuchenden Substanz kontinuierlich veränderlich sein sollte, wurde das Intervall von $+30°$ bis $-150°$ C gewählt; es empfiehlt sich nämlich aus kältetechnischen Gründen nicht, im gleichen Apparat etwa bis herunter zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffes zu gehen. Auch gestattet die Lage der Siede-, Schmelz- und Umwandlungstemperaturen zahlreicher Substanzen die vorläufige Beschränkung auf dieses Bereich.

c) Schliesslich sind die Linien auf Platten und Photometrien sorgfältig zu vermessen und die Genauigkeit durch eine grössere Zahl von Aufnahmen zu erhöhen.

In § 2 ist der Aufbau eines solchen Apparates aus einfachen Mitteln beschrieben.

§ 2. Die Apparatur.

2; 1. Das Kryostatengefäss.

Bei der Konstruktion des Kryostatengefässes war zu berücksichtigen, dass das Erregerlicht ungehindert von allen Seiten auf das RAMAN-Gefäss (*Rg*) treffen sollte, und dass die Temperatur zwischen $+30°$ und $-150°$ ohne allzu grossen Kühlmittelverbrauch aufrechterhalten werden sollte. Hierfür kommt nur eine indirekte Kühlung durch eine Badeflüssigkeit (Pentan) in Betracht, die gut durchgerührt wird. Die Rührvorrichtung durfte dem Licht nicht im Wege sein, weshalb eine Rührung und gleichzeitige Kühlung mit durchperlendem kaltem Stickstoff nicht möglich war, da hierbei das

Erregerlicht stark zerstreut wird. Da unter diesen Bedingungen die Anbringung des RAMAN-Gefässes und der Kühlvorrichtung in einem zylindrischen Dewar Schwierigkeiten bereitet hätte, wurde die in Fig. 1 wiedergegebene U-Form gewählt; indem sie den erwähnten Anforderungen genügt, schützt sie das RAMAN-Gefäss vor störenden Erschütterungen durch die genügend weit entfernte Rühranlage, die im Schenkel *II* untergebracht ist. Von $x-x$ bis $x-x$ ist *I* unversilbert, weil hier von aussen her das Erregerlicht einfällt (§ 2; 3); da die Herstellung des Dewars ziemlich schwierig ist[1]), kann der Abstand zwischen *I* und *II* nicht beliebig gewählt werden.

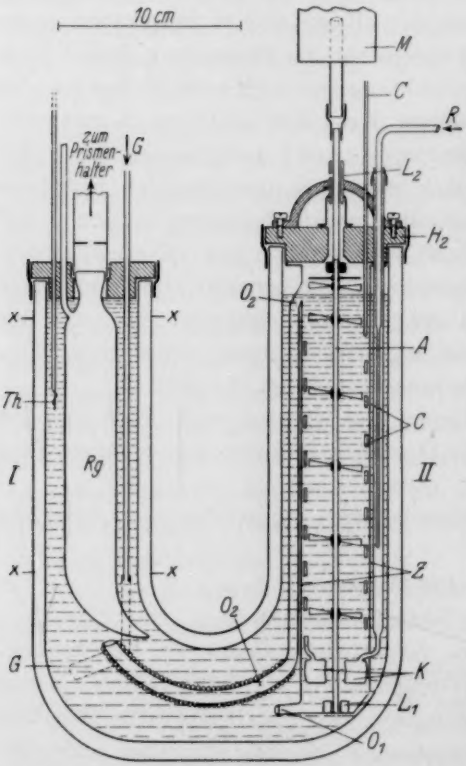


Fig. 1. Kryostatengefäss (schematisch). RAMAN-Gefäss (*Rg*) im Schenkel *I* des U-förmigen Dewars, Kühl- und Rührvorrichtung in Schenkel *II*. Erklärung der Buchstaben im Text.

2; 2, 1. Die Kühlvorrichtung.

Für die beabsichtigten Versuche war es ausreichend, die Kryostatentemperatur zwischen $+30°$ und $-150°$ während langer Zeiten (rund 100 Stunden) auf $\mp 0{\cdot}2°$ konstant zu erhalten. Nach einigen Vorversuchen wurde eine den Anordnungen von ROTHE (L. 26), ZINTL (L. 33) u. a. ähnliche Kühlvorrichtung verwendet (Fig. 1). Bei dieser streicht die zu kühlende Badflüssigkeit an einer von flüssiger Luft durchströmten Kupferschlange *C* entlang und wird dann zu dem im Schenkel *I* befindlichen RAMAN-Gefäss herübergedrückt.

Der die Rühr- und Kühlvorrichtung enthaltende Schenkel *II* des Dewars ist mit einem Hartgummideckel H_2 verschlossen, der durch eine Gummimanschette gut abgedichtet wird. An der Unterseite von H_2 ist der Messingzylinder *Z* angeschraubt, dessen Boden das Lager L_1 der Rührerachse *A* trägt. Um die Wärmezufuhr von aussen mög-

[1]) Firma Hanff & Buest, Berlin.

lichst herabzusetzen, ist A bis dicht unter den Deckel H_2 als Glasstab ausgebildet, der dort mit WOOD-Metall an einem Neusilberrohr befestigt ist, das sich im Lager L_2 dreht. Die auf der aufgerauhten Glasachse mit WOOD-Metall befestigten Metallflügel saugen das Pentan von O_1 her längs der Kupferspirale C in Z hoch und drücken es bei O_2 durch einen Tombakschlauch nach I, wo es längs des RAMAN-Gefässes emporströmt. Da der Tombakschlauch (Durchmesser = 10 mm) genügend elastisch ist, kann die ganze Rührvorrichtung mit H_2 als ein Stück in II eingesetzt werden.

Die aus dem DEWAR-Heber R strömende flüssige Luft fliesst bei K in ein kleines Kupfergefäss, wo sie rasch verdampft[1]). Der kalte Luftstrom gelangt dann durch die zwecks Raumersparnis flach gedrückte Kupferspirale C über ein Trockenrohr an die Atmosphäre. Der Antrieb des Rührers erfolgt durch den oberhalb von H_2 angebrachten Motor M, mit dessen senkrechter Achse er durch einen Gummischlauch elastisch verbunden ist.

Das als Kältebad dienende Pentan (Pentan für Thermometer von Kahlbaum) behält nur bei sorgfältiger Trocknung seine Durchsichtigkeit bis herunter zu tiefen Temperaturen (L. 17 und 20); es stand daher stets in einer Vorratsflasche über P_2O_5 bzw. $CaCl_2$, wurde erst kurz vor dem Versuch durch ein ALLIHNsches Rohr (mittelfeines Glasfilter) und ein fest mit dem Deckel H_2 verbundenes Rohr in das Dewar herübergedrückt, aus dem es nach jedem Versuch zu neuer Trocknung zurückgesaugt wurde.

2; 2, 2. Die Temperaturregulierung.

Die hier verwendete automatische Temperaturregulierung ähnelt der von ZINTL u. a. (L. 20 und 33) angegebenen.

Unterhalb des RAMAN-Gefässes in I befindet sich der kupferne Behälter G (5 cm³) eines Gasthermoregulators. Die durch Temperaturschwankungen des Pentanbades bedingten Druckänderungen des Gases bedienen über zwei Relais hinweg ein elektromagnetisches Ventil; dieses regelt den Druck über der flüssigen Luft in einem Vorrats-Dewar (5 Liter) derart, dass beim Steigen der Kryostatentemperatur die flüssige Luft durch den DEWAR-Heber R nach K herüberströmt (Fig. 1).

Zum Herunterkühlen des Kryostaten auf −50° wurden etwa 0·8 Liter flüssige Luft, im stationären Betrieb bei

− 50°	etwa	2	Liter	in 10	Stunden
−120°	„	3	„	„ 10	„

verbraucht.

Die Temperatur des Kryostaten wurde mit einem Kupfer—Konstantan-Thermoelement gemessen, dessen eine Lötstelle Th sich in I neben dem RAMAN-Gefäss Rg befand. Zwischen +30° und −30° wurde das Thermoelement mit einem genauen Hg-Thermometer, zwischen −30° und −150° mit einem Pentanthermometer, das mit einem Pt-Widerstandsthermometer verglichen worden war, geeicht. Eine Temperaturänderung von 0·05° ergab z. B. bei −50° einen Ausschlag von 12 mm eines von dem Galvanometerspiegel entworfenen Glühfadenbildes. Diese Genauig-

[1]) Siehe z. B. MAGGILLIVRAY (L. 20).

keit ist nur für die in § 3; 31 beschriebene Herstellung von Kristallen erforderlich, während der Aufnahmen selbst braucht die Temperatur nur auf $\mp 0{\cdot}2°$ bekannt zu sein.

2; 3. Die Lichtquelle.

Bei Beschränkung auf photochemisch möglichst unwirksames Erregerlicht ist die Glühkathoden-*He*-Lampe

$$(\lambda_a = 3888{\cdot}65\ \text{Å},\ \nu_a = 25708{\cdot}6\ \text{cm}^{-1})$$

nach Wood (K.N. 344) den meist verwendeten *Hg*-Lampen vorzuziehen, sofern man sich mit geringerer Intensität begnügt. Das von Kontinuum völlig freie, linienarme Spektrum braucht meist nicht gefiltert zu werden; die von ν_a erregten R.L. mit Schwingungszahlen $\nu_R < 3000\ \text{cm}^{-1}$ fallen in ein Gebiet hoher Plattenempfindlichkeit, in dem zugleich die Dispersion von Glasspektrographen hoch ist[1]). Die mit Glühkathoden versehene Hartglasspirale (Fig. 2) war mit sehr reinem Helium[2]) von niedrigem Druck gefüllt, so dass die violetten Linien besonders intensiv emittiert wurden.

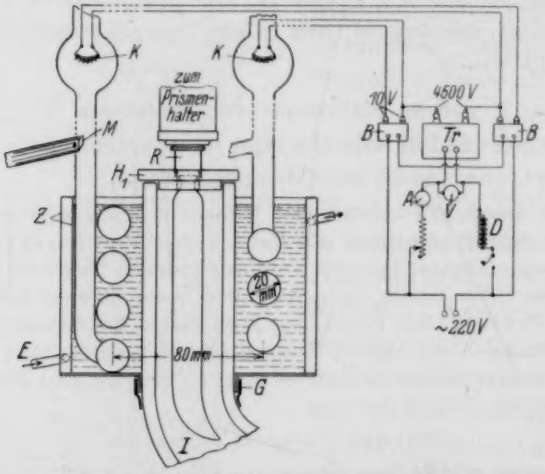


Fig. 2. *He*-Lampe mit Kühlung und elektrischer Einrichtung.

K Glühkathoden aus Wolframdraht; bei Verwendung von Oxydelektroden erhält man störende Fremdlinien. Treten nach langer Brenndauer Verunreinigungen auf, so können sie durch Magnesiumdampf gebunden werden, der durch Erhitzen des Magnesiumbleches *M* gewonnen wird.

[1]) Näheres hierüber in § 3; 3, 2. [2]) Hergestellt von der Firma Osram-Studiengesellschaft. Auf der stark überbelichteten Aufnahme (Fig. 5) befinden sich nur *He*- und einige He_2-Linien, ausser der H_δ-Linie ($\lambda = 4101{\cdot}7$ Å), die in den später verwendeten Lampen völlig verschwunden war.

Um die Lampe mit 6 bis 800 Watt zu belasten, wurde in den Primärkreis des Hochspannungstransformators *Tr.* (4 kV) eine variable Eisendrossel *D* gelegt, die gleichzeitig die beim Zünden der Lampe auftretenden, schädlichen Stromstösse glättete.

Die Lampe wurde meist mit 0·65 A und 1150 Volt betrieben. Die Glühkathoden wurden von zwei getrennten Transformatoren *B* gespeist, die den 220 Volt Netzstrom auf 11 Volt herabtransformierten.

Die Lampe, deren Windungen den unversilberten Teil des Dewar-Schenkels *I* umgaben, stand in einem vernickelten Zylinder *Z*, dessen Doppelwand von einem kräftigen Kühlwasserstrom, der bei *E* eintrat, durchflossen wurde. Die hochglanzpolierte Innenwand diente als Reflektor, dessen Boden durch einen Gummiring und die Manschette *G* nach unten gut abgedichtet war. Der Reflektor wurde mit destilliertem Wasser gefüllt und die Lampe auf diese Weise indirekt gekühlt; er stellte gleichzeitig einen wirksamen Ultrarotfilter dar, so dass die Temperatur im Raman-Gefäss bei gestellter Kühlung nie über 40° stieg.

2; 4. Die Raman-Gefässe.

Durch die geringe Grösse des Dewar-Schenkels *I* war die Länge der zu verwendenden Raman-Gefässe auf etwa 120 mm, ihr Durchmesser auf maximal 30 mm beschränkt, weshalb auch die Streustrahlung achtsam ausgeblendet werden musste.

Jedes der Gefässe, deren Grösse sich nach den zur Verfügung stehenden Substanzmengen richtete, wurde in ein Messingrohr *R* eingekittet, das in den Deckel H_1 (Fig. 3) eingelassen war. Hierzu wurde bei dem Gefäss für Benzolaufnahmen (Fig. 3 B) bei *S* ein Glasrohr angeschmolzen, das in dem in H_1 eingelassenen Messingrohr *R* bei *K* eingekittet war. Dadurch wurde die Achse des Raman-Gefässes zwangsläufig ausgerichtet und ein guter Abschluss gegen die Aussenluft erreicht, der die lästige Kondensation von Wasser auf dem Austrittsfenster des Raman-Gefässes verhinderte. Dieses Gefäss hatte die übliche, von Wood angegebene Form.

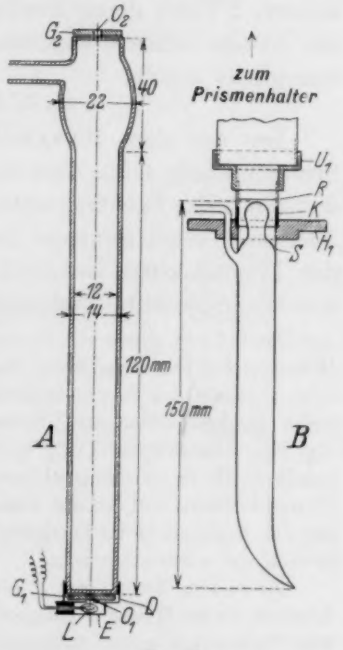


Fig. 3.
Raman-Gefässe (schematisch).
A für die Aufnahmen mit Benzol. *B* für die Aufnahmen mit Jodwasserstoff. (Massstab von *B* ungefähr halb so gross wie der von *A*.)

Um bei der Untersuchung von Jodwasserstoff (§ 3; 4) mit geringen Substanzmengen auszukommen, wurde eine von Grassmann (L. 11) angegebene Gefässform verwendet (Fig. 3 A).

Der guten Lichtdurchlässigkeit bei 3888 Å wegen bestand das Gefäss aus schlierenfreiem Duranglas; die beiden Abschlussfenster wurden nach dem An-

schmelzen an je eine Rohrhälfte innen und aussen plangeschliffen und standen zueinander parallel. Auf beide waren von aussen kleine, durchbohrte Galvanometerspiegel G mit Canadabalsam gekittet.

Durch eine kleine Kappe am Ende des RAMAN-Gefässes kann man einen tiefschwarzen Hintergrund (bei Gefäss 3B) erhalten und zugleich die Justierung sehr erleichtern. Deshalb wurde über das untere Ende (siehe Fig. 3A) eine Messingkappe D geschoben, die bis auf die Öffnung O_1 (2 mm Durchmesser) mit berusstem Samtpapier ausgekleidet war. Die Hülse E enthielt eine kleine Glühbirne L (6 mm Durchmesser, 2 Volt), deren leuchtender Faden dicht vor O_1 in der Achse des RAMAN-Gefässes angebracht war, wodurch eine sichere Justierung ermöglicht wurde.

2; 5. Der Prismenhalter.

Die aus dem RAMAN-Gefäss senkrecht nach oben kommende Streustrahlung sollte über ein totalreflektierendes Prisma hinweg auf den Spalt des Spektrographen abgebildet werden. Da nach erfolgter Justierung schon geringe Lagenänderungen des RAMAN-Gefässes oder des Prismas einen beträchtlichen Lichtverlust bewirken können, wurde die gesamte Verbindung möglichst starr ausgeführt[1]).

Nach § 2; 4 waren die RAMAN-Gefässe Rg in das im Deckel H_1 eingelassene Messingrohr R fest eingekittet. Nachdem das Prismenhaus (siehe Fig. 4) in passender Lage oberhalb des RAMAN-Gefässes festgeklemmt war, wurde sein Ansatzrohr R_1 durch Hochschrauben der Überwurfmutter U_1 mit R fest verbunden (siehe auch Fig. 3B). Das Prisma Pr (Fig. 4) wurde auf der Platte P von vier kleinen Schrauben gehalten, die in zwei Seitenleisten sassen. Um die Abweichungen der Achse des RAMAN-Gefässes von der des Ansatzrohres R_1 bzw. der Achse des Ansatzes R_2 von der des Kollimators zu korrigieren, musste das Prisma in einem kleinen Winkelbereich frei schwenkbar sein.

Zu diesem Zweck war P um die zur Zeichnungsebene senkrechte Achse A_1 drehbar, die im Halter H gelagert war; zwei Stahlfedern zogen P mit dem aufgelöteten Dreikant K gegen das Ende der Stahlschraube S_1; ferner liess sich der Halter H um die Achse A_2 schwenken. Der auf H angelötete Ring R wurde durch den Druck der Federbuchse F_2 ständig gegen das Ende der Stahlschraube S_2 gepresst, die die Drehung um A_2 bewirkte.

Um beim Einbau des Zahntriebes T_1 nicht allzu genau auf die Stellung von A_1 senkrecht zur Achse von R_2 achten zu müssen, war noch eine dritte Drehung um die Achse A_3 vorgesehen, wobei sich das konische Ende des Halters in der Bohrung des Deckels D_1 drehen liess. Über das als Schraube ausgebildete Ende von A_3 war der Hebel N geschraubt, der durch die auf ihm sitzende Federbuchse F_3 gegen die Schraube S_3 gedrückt wurde.

[1]) Der in der Werkstatt des Institutes von dem Mechaniker P. Ringer angefertigte Prismenhalter behielt auch während der längsten Versuche seine Einstellung unverändert bei.

Die Verbindung des Prismenhalters mit dem Spektrographen erfolgte durch eine grosse, über das Kollimatorende geschobene Kappe, gegen deren Vorderwand die an dem kurzen Rohr B angelötete Platte L geschraubt wurde.

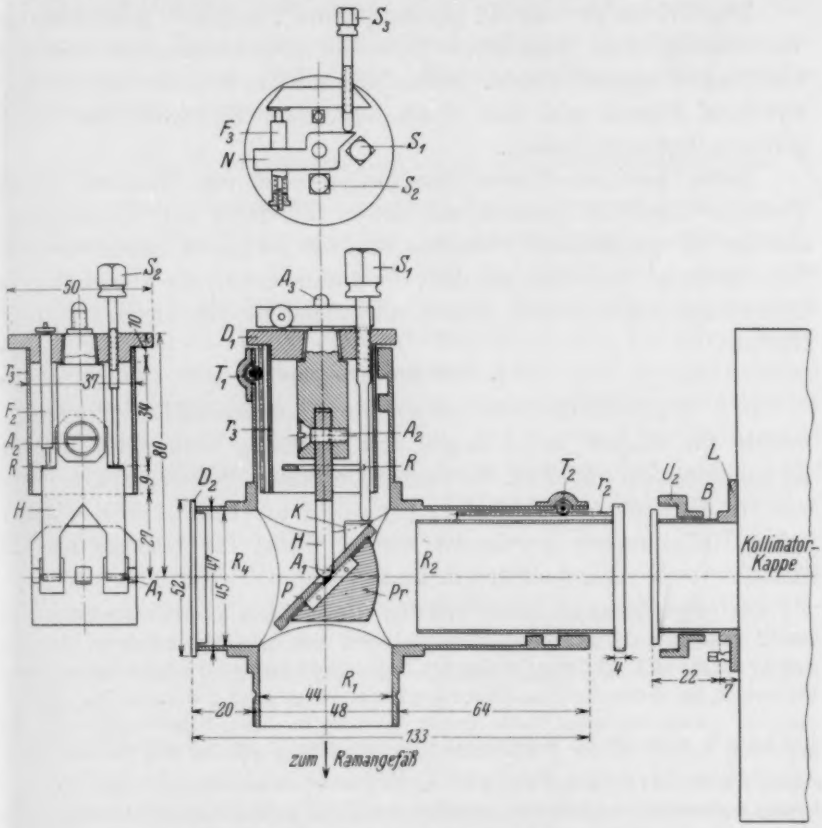


Fig. 4. Der Prismenhalter. (Massstab 1 : 2·5.)
Verbindung des RAMAN-Gefässes mit dem Spektrographen. (Erklärung im Text.)

War der Kollimatorarm in die Richtung der Achse von R_2 gebracht, so wurde das Rohr r_2 durch Zahntrieb T_2 an die durch einen Ring erweiterte Endfläche von B herangefahren und mit ihr durch die Überwurfmutter U_2 fest verbunden.

Da bei der Aufnahme von Lichtquellen, die sich in Richtung der Achse $R_2 - R_4$ befanden, die Justierung des Prismenhalters nicht geändert werden sollte, konnte dieser zusammen mit dem Rohr r_3 durch den Zahntrieb T_1 nach oben gefahren und nach Abnahme des Deckels D_2 die Lichtquelle unmittelbar auf den Spektrographenspalt abgebildet werden.

Der Weg vom Fenster des RAMAN-Gefässes bis zum Kollimator war gut geschwärzt und mit passenden Blenden versehen.

Die innerhalb der Kollimatorkappe befindlichen HARTMANN-Blenden, die Spaltschraube, der photographische Verschluss und das vor den Spalt schwenkbare Prisma für Vergleichsspektren konnten von aussen her durch Hebel bedient werden.

Das Prisma *Pr* war ein „Lupenprisma", wodurch gegenüber der Verwendung einer besonderen Linse der Reflexionsverlust von zwei Glasflächen erspart wurde. Allerdings lässt sich dabei der Abstand zwischen Prisma und dem Spalt bzw. dem RAMAN-Gefäss nur in geringen Grenzen ändern.

Unter gewissen Vernachlässigungen sind von NIELSEN (L. 23) Formeln abgeleitet worden, aus denen mit Hilfe der Apparatekonstanten die günstigsten Abstände und die geeignete Brennweite des Lupenprismas berechnet wurden; die daraus ermittelte vorteilhafteste Gefässlänge wäre jedoch bedeutend grösser als die unserer RAMAN-Gefässe.

2; 6. Der Spektrograph.

2; 6, 1. Der für die Versuche zur Verfügung stehende Spektrograph musste für längere Belichtungen erst sorgfältig vorbereitet werden. Es handelte sich um einen 3-Prismen-Universal-Spektrographen[1]), der teils mit der üblichen Kameralinse ($\ominus = 65$, f = 650 mm), teils mit Linsen hoher Reflexfreiheit verwendet wurde, wobei die Kameralinse die Masse: $\ominus = 65$ mm, f = 270 mm besass.

Die drei Glasprismen aus S. F. 2 Glas (Gesamtbasis 35 cm) absorbierten bei 4000 Å rund 45% des einfallenden Lichtes, wenn man mit einem mittleren Lichtweg von 17 cm rechnet. Bei einer Reihe von Aufnahmen wurden die reflexfreien Linsen verwendet, bei denen die Fokalfläche der Kameralinse stark gekrümmt ist. Justiert man die photographische Platte derart, dass sie in ihrem Schnittpunkt mit der optischen Achse von der Fokalfläche berührt wird, so gilt für das auf der Platte scharf abgebildete Spektralbereich $2x$ (in Millimeter) näherungsweise: $2x = 2 \cdot \sqrt{a \cdot r}$; hierbei bedeutet r den Krümmungsradius der Fokalfläche; a den Abstand zwischen Plattenschicht und Fokalfläche, der bei einer scharfen Abbildung noch erlaubt ist, d. h. im allgemeinen $a = 0{\cdot}2$ mm. Im vorliegenden Fall konnte ein Bereich von etwa 15 mm ($2x = 2 \cdot \sqrt{0{\cdot}2 \cdot 200} = 12{\cdot}6$) scharf eingestellt werden.

Bei Verwendung der kurzbrennweitigen Kameralinse beträgt die lineare Dispersion für 4000 Å: rund 17 Å/mm, für 4200 Å: 21 Å/mm; mithin erhält man ein brauchbares Gebiet von 250 Å $\sim$ 1500 cm^{-1} bzw. 300 Å $\sim$ 1800 cm^{-1} auf der Platte. Bei Verwendung der gewöhnlichen, langbrennweitigen Linsen erhält man, wie aus Fig. 5 ersichtlich, einen grossen, scharf abgebildeten Bereich.

Da eine leichte Unschärfe langbelichteter Linienspektren auf Veränderung der Justierung durch mechanische Erschütterungen schliessen

[1]) Altes Modell G.H. der Firma Steinheil, München. Nähere Angaben z. B. im Handb. d. Exper. Phys. Bd. 21, S. 244.

liess, wurden Kollimator- und Kameraarm durch eine Aluminiumstrebe gut versteift.

Die erzielte Stabilität wurde durch einige *Hg*-Spektren geprüft, die in grossen Zeitabständen und nach erfolgter Erschütterung des Spektrographen mit Hilfe einer HARTMANN-Blende übereinander photographiert wurden.

2; 6, 2. Die Temperaturregelung des Spektrographen.

Abgesehen von dem mechanischen Aufbau muss auch die Temperaturkonstanz des Spektrographen den Anforderungen langer Belichtungen genügen. Aus älterer Zeit liegt eine ausführliche Arbeit von HASSELBERG (L. 14) hierüber vor, die nur für visuelle Spektrometrie von Bedeutung ist. In neueren Arbeiten finden sich nur selten kurze Angaben über die Temperaturempfindlichkeit und die getroffenen Gegenmassnahmen. Die mit unserem Spektrographen bei verschiedenen Temperaturen zwischen 20° und 30° C gemachten Aufnahmen eines *Hg*-Spektrums ergaben eine Verschiebung der Linien von: $25 \cdot 10^{-3}$ mm $\sim 0{\cdot}2$ Å $\sim 1{\cdot}3\,\mathrm{cm}^{-1}$ für 1° C Temperaturänderung bei einer Wellenlänge von rund 4100 Å.

Da nun zufolge des Auflösungsvermögens und der Dispersion des Spektrographen (§ 2; 61) oberhalb von $6 \cdot 10^{-3}$ mm liegende Verschiebungen einer Linie auf der Platte deutliche Fälschungen der Messergebnisse bedingen, durften die Temperaturschwankungen nicht grösser als $\pm 0{\cdot}1°$ sein.

Zu diesem Zweck wurde der Spektrograph in ein mit Watte isoliertes Gehäuse gesetzt, während die Zimmerluft durch eine elektrische, von einem empfindlichen Toluolregulator gesteuerte Heizung temperiert wurde. Die in der Umgebung des Spektrographen befindlichen Thermometer zeigten während 2 bis 5tägiger Versuche Schwankungen von $\mp 0{\cdot}1°$. Dass die Temperaturänderungen innerhalb der Prismenkammer selbst noch beträchtlich kleiner waren, zeigten die Angaben eines zehnteiligen Thermoelementes, die während eines Tages um 0·01° bis 0·02° schwankten.

Wegen der relativ kleinen Druckempfindlichkeit des Spektrographen konnte von der recht umständlichen Druckregulierung abgesehen werden. Jedoch wurde während der langen Versuche der Luftdruck abgelesen und die bei grösseren Schwankungen gemachten Aufnahmen mit Vorsicht bewertet.

Um die Leistungsfähigkeit des Spektrographen voll ausnützen zu können, wurde auch seine gesamte optische Einrichtung einer Nachjustierung unterzogen.

2; 6, 3. Das Auflösungsvermögen des Spektrographen.

Nach einer Reihe von Justieraufnahmen mit *Fe*- und *He*-Spektren wurde das praktisch erreichte Auflösungsvermögen mit dem theoretischen verglichen. Aus den Formeln von WADSWORTH (L. 31) erhält man für den vorliegenden Spektrographen bei einer Spaltbreite von $15\,\mu$ und einer Linienbreite von 0·10 bis 0·05 Å ein theoretisches Auflösungsvermögen von 40 bis $50 \cdot 10^3$, das sind ungefähr 30 % des idealen Auflösungsvermögens nach RAYLEIGH. Das theoretische Auflösungsvermögen wurde auch experimentell erreicht, denn auf den Photometrierungen von *Fe*- und He_2-Spektren konnten Linien im Abstand von 0·1 bis 0·2 Å deutlich getrennt werden.

§ 3. Die Versuche.

3; 1. Als erstes der in der Einleitung besprochenen Probleme sollte in dieser Arbeit die Frage nach der Änderung des RAMAN-Spektrums beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand in Angriff genommen werden. Im Gegensatz zu den vorliegenden Arbeiten (siehe § 1) schien unsere Messgenauigkeit hinreichend zu sein, um nach einem solchen Effekt bei einer unpolaren Substanz zu suchen. Jedoch konnte man auf Grund jener Arbeiten und theoretischer Überlegungen erwarten, dass die etwaigen Frequenzänderungen höchstens das 10fache unserer Messfehler betragen konnten. Unter diesen Umständen mussten die Aufnahmen möglichst unverschleiert sein, was sich nur durch Verwendung klarer Kristalle erreichen lässt, bei denen das Primärlicht nicht an zahllosen Rissen, die bei raschem Abkühlen entstehen würden, reflektiert wird.

Von den einfach gebauten, unpolaren Verbindungen wurde Benzol bevorzugt, dessen RAMAN-Spektrum im flüssigen Zustand schon einige Male mit grösserer Genauigkeit gemessen worden ist und deshalb eine gute Kontrolle der mit diesem Apparat erreichbaren Genauigkeit gestattete.

Für die Untersuchung der Schwingungsänderung einer polaren Molekel beim Übergang: flüssig → fest wurde Jodwasserstoff gewählt, da bei diesem auch das Flüssigkeitsspektrum bisher noch nicht gemessen werden konnte. Erst wenn man aus seiner Messung die Frequenzänderung für den Übergang gasförmig → flüssig entnimmt, kann man zusammen mit den Messungen von SALANT und SANDOW nach einer Beziehung zwischen dieser Frequenzänderung und den Dipolmomenten der Halogenwasserstoffe suchen (siehe § 3; 4, 2).

Da die Ausmessung der Aufnahmen an C_6H_6 und HJ recht ähnlich verlief, soll sie im folgenden Abschnitt (§ 3; 2) vor den einzelnen Versuchen beschrieben werden.

3; 2. Die Ausmessung der Platten.

Die RAMAN-Spektren des Benzols und des Jodwasserstoffes wurden auf Agfa-Ortho-Isochrom und Hertzog-Ortho-Isoduxplatten aufgenommen; diese wurden bei konstanter Temperatur (16° C) mit Methol-Hydrochinon entwickelt.

Als Vergleichsspektren diente das Licht eines *Fe*-Luftbogens bzw. eines kleinen Vakuumbogens von Osram (L. 25), das mit Hilfe eines in der Kollimatorkappe schwenkbaren Prismas und passender HARTMANN-Blenden zu beiden Seiten des RAMAN-Spektrums abgebildet wurde.

Leider zeigte sich bei der genaueren Ausmessung eine kleine Verschiebung des Vergleichs- gegen das Streuspektrum — bis zu $8 \cdot 10^{-3}$ mm entsprechend $0{\cdot}5\ cm^{-1}$ —, die sich auch nach sorgfältiger Justierung nicht vollständig beseitigen liess; diese Erscheinung tritt bei Verwendung eines total reflektierenden Prismas vor dem Spalt sicher häufiger auf, als sie in der Literatur erwähnt wird[1]).

Anstatt auf jeder Platte diese Verschiebung neu zu ermitteln, erschien es einfacher, die Wellenlängen der R.L. mit Hilfe der HARTMANN-Formel zu bestimmen, die aus *He*-Linien des Streuspektrums berechnet wurde. Ausserdem ist die Anwendung der HARTMANN-Formel, deren Genauigkeit völlig ausreichte (siehe Tabelle 4, Spalte $\nu_K - \nu_H$), nicht langwieriger als ein sorgfältiger Anschluss an das *Fe*-Vergleichsspektrum. Unvermeidlicher Justierungsänderungen wegen müsste man von Platte zu Platte die Dispersion an den gesuchten Stellen aus benachbarten *Fe*-Linien neu bestimmen, wobei man nicht immer die günstigste Belichtungszeit trifft.

Die drei Konstanten λ_0, c, x_0 der HARTMANN-Formel: $\lambda = \lambda_0 + \frac{c}{x - x_0}$ wurden aus den Abständen und Wellenlängen dreier scharfer *He*-Linien (meist *f*, *d*, *h*; Tabelle 1) des Streuspektrums bestimmt, die über den Messbereich der Platte möglichst gleichmässig verteilt waren.

Die Genauigkeit der HARTMANN-Formel liess sich von Platte zu Platte an den übrigen gestreuten *He*-Linien prüfen, deren Wellenlängen aus ihr berechnet und mit den bei KAYSER[2]) angegebenen Zahlen verglichen wurden (siehe Tabelle 4).

[1]) Über die Verschiebung des Vergleichsspektrums bei Messungen am Gitter siehe z. B. L. 9. [2]) KAYSER, Tabelle der Hauptlinien der Linienspektren. KAYSER, Tabelle der Schwingungszahlen.

Entsprechend den vorausgegangenen sorgfältigen Justierungen mussten auch die photographischen Aufnahmen achtsam ausgewertet werden, um kleine Frequenzänderungen der R.L. beim Übergang flüssig → fest feststellen zu können.

Die Wichtigkeit der im folgenden beschriebenen, etwas umständlichen Ausmessung, wird aus dem auf S. 148 gegebenen Beispiel deutlich.

Der Abkürzung wegen sind in den folgenden Tabellen die wichtigsten *He*-Linien mit Buchstaben bezeichnet, deren Bedeutung aus Tabelle 1 hervorgeht; die genau vermessenen RAMAN-Linien des Benzols mit einer Nummer und dem Buchstaben ihrer Erregerlinie.

Tabelle 1.

Helium-Linien			RAMAN-Linien	
a	3888·65 Å	25 708·63 cm^{-1}	1	606 cm^{-1}
b	3964·72 „	5 215·35 „	2	992 „
c	4026·19 „	4 830·38 „	3	979 „
d	4120·81 „	4 260·25 „	4	983 „
e	4009·27 „	4 935·17 „	5	996 „
f	4023·99 „	4 843·96 „	6	999 „
g	4143·76 „	4 125·83 „	7	1005 „
h	4168·97 „	3 980·01 „	8	1176 „
			9	1606 „

Die Lage und ungefähre Intensität der *He*-Linien sind aus Fig. 5 ersichtlich.

Fig. 5. Spektrum der Heliumlampe (überbelichtet).

Genaue Wellenlängen in Tabelle 1. Die Dispersion beträgt bei 4000 Å: 7 Å/mm, bei 4400 Å: 12 Å/mm. Die von E. A. CRIGLER (J. Am. chem. Soc. 54, 4200. 1932) erwähnte *He*-Linie $\lambda_{Luft} = 4044{\cdot}88$ Å, welche die Beobachtung der RAMAN-Linien bei 1000 cm^{-1} stören soll, ist auf keiner Aufnahme zu finden; auch ist ihr Auftreten kaum zu erwarten, da sie von KOCH u. a. nur in starken elektrischen Feldern beobachtet wurde.

Die Platten wurden zunächst auf einem kleinen Komparator (Firma Toepffer, Potsdam), auf dessen Messtrommel noch $1 \cdot 10^{-3}$ mm sicher geschätzt werden konnte, visuell ausgemessen. Um zufällige Schwankungen der Schwärzung längs einer Linie und ihren Einfluss auf die Einstellung des Messmikroskopes möglichst zu eliminieren, wurde jede Linie in fünf verschiedenen Höhen (Messreihen x_i) je fünfmal (Einzelmessung) im Fadenkreuz des Mikroskopes mit 25- oder 50facher Linear-

vergrösserung eingestellt, so dass man aus diesen 25 Einzelmessungen einer Linie ohne weiteres einen mittleren Fehler berechnen darf.

Die hierbei erreichte Genauigkeit erkennt man aus Tabelle 2, in der ein kleiner Auszug der Messdaten einer Platte wiedergegeben ist.

Tabelle 2.

Linie		*He*-h	*He*-c	R. L. 2-a
Messreihen x_i für 5 verschiedene Stellen der Linie. 1'000 Teile des Komparators = 0'500 mm auf der Platte	1.	75'092	60'471	62'560
	2.	75'093	60'467	62'550
	3.	75'092	60'464	62'553
	4.	75'093	60'471	62'559
	5.	75'093	60'468	62'555
Mittelwert X		75'093	60'468	62'555
Mittlerer Fehler von X.		$0'0_3 4$	$0'0_3 7$	$0'0_3 8$
Mittlerer Fehler von x_i		0'001	0'003	0'003
Dispersion: 0'001 Teile entsprechen:.		0'06 cm^{-1}	0'05 cm^{-1}	0'05 cm^{-1}

In Spalte *He*-h befinden sich die Daten einer Grundlinie der HARTMANN-Formel, in *He*-c die einer überbelichteten Linie des Streulichtes, in R.L. 2a die der intensivsten, von *He*-a erregten, Benzol-R.L. 992 cm^{-1}.

Um die Messgenauigkeit nicht zu überschätzen, ist in den folgenden Tabellen stets der grösste unter den mittleren Fehlern der einzelnen Messreihen einer Linie angegeben, der sich von dem durchschnittlichen Fehler nicht erheblich unterscheidet. Eine gute Kontrolle ermöglicht der Vergleich zwischen den nach der HARTMANN-Formel berechneten Wellenzahlen ν_H anderer *He*-Linien des Streuspektrums und den bei KAYSER angegebenen ν_K (von Å auf cm^{-1} umgerechneten). Die Differenz $(\nu_K - \nu_H)$ dient somit als Mass für die Genauigkeit der verwendeten HARTMANN-Formel und liefert eine Berechtigung für die angegebenen Fehler, die stets oberhalb der so berechneten $(\nu_K - \nu_K)$ liegen[1]).

Wie schon erwähnt, musste die visuelle Ausmessung der Platten durch die von Photometerplatten ergänzt werden, um die Lage nahe benachbarter und auch

[1]) Wollte man die Äusserung von GRASSMANN und WEILER (L. 13, S. 322) genau nehmen, derzufolge die Einstellgenauigkeit einer Spektrallinie durch das Auflösungsvermögen (?) bestimmt sei — hier also etwa 0'6 cm^{-1} —, so wären die in den folgenden Tabellen angegebenen Fehler zu klein. Jedoch wurde die meist normal belichtete *He*-Linie c, deren Breite auf den Photometrierungen rund 1'2 cm^{-1} beträgt, mit einer Genauigkeit von $\pm 0'15$ cm^{-1} bestimmt.

breiter Linien genauer zu ermitteln. Hierzu wurde ein grosser Teil der Platten zwischen den *He*-Linien a und h mit 5facher, zwischen f und d mit 20facher Vergrösserung photometriert (Phys.-Techn. Reichsanstalt Charlottenburg). Zu ihrer Auswertung wurde zunächst der genaue Vergrösserungsfaktor aus den Abständen der *He*-Linien auf der Photometrie und den früher auf der Platte gemessenen bestimmt, und damit die Lagen der R.L. auf der Photometrie auf entsprechende der Platte umgerechnet.

Die so ermittelten Lagen wurden teils mit Hilfe der für die betreffende Platte ermittelten HARTMANN-Formel in Wellenlängen ausgedrückt, teils im Fall nahe benachbarter Linien wurde die Dispersion $D = \frac{\Delta\lambda}{\Delta x} = -\frac{c}{(x-x_0)^2}$ berechnet und mit ihrer Hilfe die Abstände in Wellenlängen umgerechnet.

Messungen an Benzol.

3; 3, 1. Reinigung von Benzol und Herstellung der Kristalle.

Der die Messung von Benzol erschwerende kontinuierliche Untergrund lässt sich durch sorgfältige Reinigung der Substanz weitgehend unterdrücken (siehe z. B. (L. 1)).

Reinstes Benzol von Kahlbaum wurde durch mehrtägiges Kochen mit *Na* am Rückflusskühler von Wasser befreit, bei Atmosphärendruck und mehrere Male im Hochvakuum destilliert, wobei jegliche Berührung mit Gummi oder Fett vermieden wurde.

Eine optisch-klare, d. h. möglichst staubfreie Substanz wurde mit Hilfe der MARTINschen Doppelkolbenmethode gewonnen (L. 21). Hierbei wird das RAMAN-gefäss mit einem Vorratsgefäss verbunden, das anfangs das gereinigte Benzol enthält; dieses wird nun bei kleinem Temperaturgefälle in das RAMAN-Gefäss destilliert, dann wird durch kräftiges Schütteln der in diesem Gefäss befindliche Staub mit dem Destillat vermischt und dieses rasch nach dem Vorratsgefäss zurückgegossen. Nach sechs bis zehn Wiederholungen erhält man so im RAMAN-Gefäss eine Flüssigkeit, die das einfallende Primärlicht nur schwach zerstreut.

Die Herstellung und weitere Abkühlung einwandfreier Kristalle muss möglichst langsam vorgenommen werden. Zunächst wurde das flüssige Benzol rasch abgekühlt, wobei es 8° bis 10° unterhalb seines Schmelzpunktes (+ 5·5° C) zu einem rissigen Kristall erstarrte. Dieser wurde bei einer dicht oberhalb seines Schmelzpunktes gelegenen Temperatur solange aufgetaut, bis nur noch wenige Kriställchen am Boden des RAMAN-Gefässes lagen; dieser Zeitpunkt konnte von der Kassette des Spektrographen aus am Licht des kleinen Justierlämpchens *L* (Fig. 3A) erkannt werden, welches erst dann wieder durch das Benzol nach oben gelangen konnte. Darauf wurde der Kryostat auf eine Temperatur dicht unterhalb des Schmelzpunktes eingestellt, während der Rührer das gekühlte Pentan so langsam in den Schenkel *I*

des Dewars drückte, dass die Metallkappe *D* und damit das untere Ende des RAMAN-Gefässes dauernd auf tieferer Temperatur als der obere Teil blieb.

Auf diese Weise wächst ein einheitlicher, klarer Benzolkristall im RAMAN-Gefäss empor. Die Herstellung eines Kristalls von 1·5 cm Durchmesser und 10 cm Länge dauerte 5 Stunden; um den Kristall noch weiter ohne Rissbildung abzukühlen, muss man ebenfalls die Temperatur sehr langsam verringern. Es wäre technisch nicht schwierig, die feine Schraube des Regulators durch ein Uhrwerk drehen zu lassen und so die langsame Temperaturerniedrigung des RAMAN-Gefässes automatisch vorzunehmen, wodurch die Bedienung der Apparatur während der Versuche sich auf einige, wenige Ablesungen beschränken würde.

3; 3, 2. RAMAN-Aufnahmen an flüssigem Benzol.

Es ist hier am Platz, die Vorzüge der Anregung mit *He*-Licht gegenüber der mit *Hg*-Licht — siehe z. B. die kürzlich erschienene Arbeit von GRASSMANN und WEILER (L. 13) — für genauere Messungen zu illustrieren. Die dort auf S. 324 wiedergegebene Photometrierung zeigt einen stark geschwärzten Untergrund — infolge des Kontinuums der *Hg*-Lampe und der stark überstrahlten Linien bei 4358 Å — über den die zahlreichen R.L. oft nur recht undeutlich herausragen.

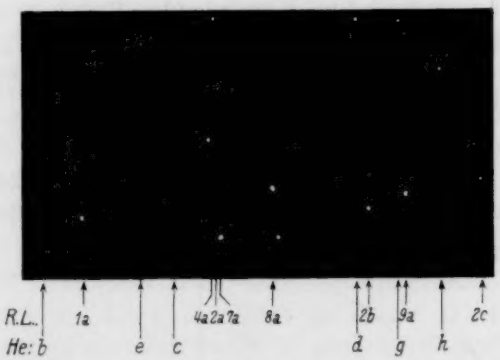


Fig. 6. RAMAN-Spektrum von flüssigem Benzol.

R.L. zwischen den *He*-Linien b und h. In der Gegend von 2a entspricht 1 mm rund 23 cm^{-1}; Photometrie 1 : 5. Spitzen der Linien sind durch Punkte gekennzeichnet.

Dagegen erkennt man auf der Photometrie des RAMAN-Spektrums zwischen den *He*-Linien 3964 Å und 4169 Å (Fig. 6) einen gleichmässigen Untergrund, über den sich die in ihrer Gestalt deutlich erkennbaren R.L. erheben. Selbst bei Auf-

nahmen bis zu 80 Stunden bleibt die Überstrahlung durch die Erregerlinie recht gering, da diese durch das Prismenglas schon stark absorbiert wird, während die R.L. oberhalb von 600 cm^{-1} gut durchgelassen werden. R.L. mit $\nu_R < 600$ cm^{-1} müsste man mit den *He*-Linien c oder 4471 Å erregen. Dass die zum Teil beträchtliche Breite der R.L. nicht durch unbemerkte Störungen während der Aufnahme hervorgerufen wurden, liess sich an der geringen Breite (1 bis 2 cm^{-1}) der gestreuten *He*-Linie e feststellen, die im allgemeinen nicht überbelichtet war.

Wie schon erwähnt, sollten die intensivsten R.L. des flüssigen Benzols unterhalb von 2000 cm^{-1} noch einmal sorgfältig gemessen werden, um dann die Änderungen beim Übergang in den festen Zustand gut feststellen zu können und auch, um die Absolutwerte mit älteren Messungen zu vergleichen.

Die Geschichte der RAMAN-Spektroskopie zeigt deutlich die Schwierigkeiten, die einer genauen Ausmessung der Linien im Wege stehen. Ein passendes Beispiel hierfür bietet die starke Benzol-R.L. bei rund 1000 cm^{-1}; während sie noch bei WOOD (K.N. 45) – $\nu_2 = 990$ cm^{-1} –, PRINGSHEIM und ROSEN (K.N. 30) – $\nu_2 = 995$ cm^{-1} –, DADIEU und KOHLRAUSCH (K.N. 125) – $\nu_2 = 994$ cm^{-1} –, als *breit* und *unsymmetrisch* beschrieben wird, vermag GERLACH (K.N. 72a) – $\nu_2 = 990$ cm^{-1} – im Abstand von: -8 cm^{-1} von der Hauptlinie eine kräftige Linie aufzulösen, während zuerst HOWLETT (L. 16) – $\nu_2 = 992{\cdot}2$ – in einer sorgfältigen Arbeit insgesamt fünf Komponenten findet, von denen einige „so schmal wie Eisenlinien" sind, und deren Überlappung bei den sonst verwendeten Spektrographen kleiner Dispersion eine breite und unsymmetrische Linie vortäuscht[1]).

Da die nahe benachbarten R.L. 2 und 4 ihrer Schärfe wegen besser als die übrigen, breiteren R.L. zur Beobachtung geeignet erschienen, wurden sie ausser auf den üblichen (1 : 5) auch auf stärker vergrösserten Photometrien (1 : 20) ausgemessen.

---

[1]) Deshalb ist die Angabe, die P. GRASSMANN und J. WEILER (L. 13, S. 335) in ihrer vollständigen Untersuchung des Benzol-Spektrums machen, dass erst durch ihre Aufnahmen die Struktur der R.L. des Benzols bei 1000 cm^{-1} gesichert worden sei, nicht ganz verständlich. L. E. HOWLETT (L. 16) hat Ende 1931 mit dem durch die Starkeffektmessungen von FOSTER bekannten 6-Prismen-Spektrographen bei einer Dispersion von 4 Å (20 cm^{-1}) pro 1 mm diese Liniengruppe untersucht (GRASSMANN und WEILER zitieren nur eine vorläufige Mitteilung in Nature **128**, 796). Da die Linien (Nr. 2, 3, 4, 6, 7) einen Bereich von 1·6 mm auf seiner Platte einnahmen, konnte HOWLETT sie sogar visuell ausmessen und ihre Intensität abschätzen, während in allen folgenden Arbeiten (L. 4; L. 13; Vf.) die Lage eines Teiles der Linien aus schwachen „Buckeln" in der Photometerkurve bestimmt werden musste.

Als Beispiel für die bei sorgsamer Justierung und Temperaturkonstanz erreichbare Trennung dient die Photometrie (1 : 18) (Fig. 7), die trotz der 2·5 mal geringeren Dispersion des dabei verwendeten Spektrographen eine mindestens ebenso gute Trennung der R.L. bei 2a zeigt, wie die bei GRASSMANN und WEILER (S. 335) befindliche Aufnahme.

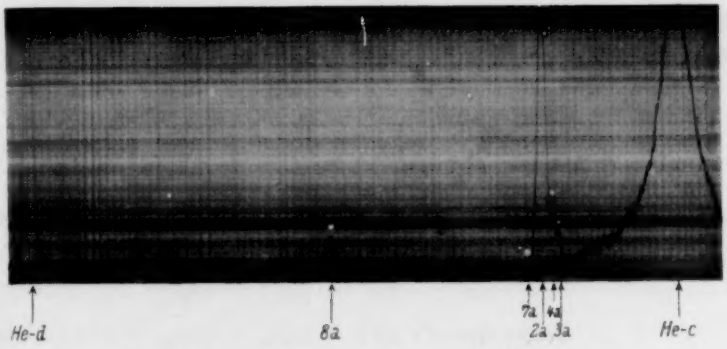


Fig. 7. RAMAN-Linien von Benzol bei 1000 cm^{-1}.

1 mm entspricht rund 6 cm^{-1}; Photometrie 1 : 18. R.L. 2a ist überbelichtet; man erkennt deutlich die von HOWLETT erwähnte Schärfe der Linien 3a und 4a. Linie 7a tritt bei längerer Belichtung stärker aus dem Untergrund hervor, während 5a sich nur durch zunehmende Ausbuchtung des linken Abfalls von 2a bemerkbar macht.

In Tabelle 3 sind die von HOWLETT (H), GRASSMANN und WEILER (G. und W.) und von uns (E. und ST.) gemessenen Wellenzahlen der R.L. bei 1000 cm^{-1}, ausgedrückt in Abständen von der intensivsten Linie 2, zusammengestellt. Die Werte von BLOCH sind nicht angeführt, da sie zum Teil ungewöhnlich von den übrigen abweichen.

Tabelle 3.

Arbeit	R. L. Nr. 3	4	2	5	6	7
H.	−11·9	−8·3	992·2		+6·6	+13·1
G. u. W.	13·5	8·5	992·5		6·5	12·5
E. u. ST.	13·6	8·9	992·2	(+4)	6·9	12·6
Mittelwerte	$\nu_R = 979{\cdot}_2$	$983{\cdot}_7$	$992{\cdot}_3$	(996)	$999{\cdot}_0$	$1005{\cdot}_0$

R.L. 5 liess sich im Gegensatz zu den übrigen R.L. nicht ganz von 2 trennen und daher nur ungenau ausmessen. Dass nach GRASSMANN (L. 12) die Halbwertbreite von R.L. 2 kleiner als 4 cm^{-1} ist, geht auch aus denjenigen von unseren Aufnahmen hervor, die kürzer als Fig. 7 belichtet wurden.

3; 3, 3. Einfluss des Aggregatzustandes auf das RAMAN-Spektrum von Benzol.

Einen Anhaltspunkt für die bei den Messungen an flüssigem und festem Benzol erreichte Genauigkeit bietet Tabelle 4, in der die Ergebnisse einiger Aufnahmen zusammengestellt sind.

Tabelle 4.

Platte Nr.	T °C	$(\nu_K - \nu_H)$		Von den *He*-Linien a und c erregte R.L.				
		He-c	*He*-g	4-a	2-a	2-c	8-a	9-a
1	34	$+0'1_8$	$-0'0_6$	$983'_0$	$992'_{36}$	$992'_{29}$	$1176'_4$	$1605'_2$
4	34	$+0'1_8$	$+0'0_6$	$983'_4$	$991'_{94}$	$992'_{29}$	$1177'_8$	$1605'_3$
6	40	$-0'0_6$	$-0'0_6$	$983'_7$	$992'_{18}$	$992'_{52}$	$1176'_8$	$1605'_5$
		Flüssiges Benzol:		$983'_4$	$992'_{24}$	$992'_{35}$	$1177'_0$	$1605'_3$
9	− 2·5	$-0'0_6$	$+0'1_1$	$982'_6$	$990'_{53}$	$990'_{37}$	$1174'_4$	
5	− 4·0	$+0'3_0$	$+0'0_5$	$982'_5$	$990'_{71}$	$990'_{64}$	$1175'_0$	$1603'_2$
11	−20·0		$-0'0_6$	$982'_7$	$990'_{35}$	$990'_{65}$	$1174'_1$	$1602'_7$
		Festes Benzol:		$982'_6$	$990'_{53}$	$990'_{55}$	$1174'_5$	$1602'_9$
12	+ 1·3	—	—	—	—	—	—	—
		Unterkühltes Benzol:		$983'_6$	$992'_{00}$	$992'_{18}$	$1177'_3$	

Messergebnisse einiger Aufnahmen an flüssigem und festem Benzol.

Spalte T: Kryostatentemperatur. Spalte: $(\nu_K - \nu_H)$ siehe Erklärung auf S. 145; Bezeichnung der R.L. nach Tabelle 1; sämtliche Zahlen bedeuten cm^{-1}.

Die Mittelwerte der auf einer grösseren Anzahl von Platten und Photometrien bestimmten Schwingungszahlen der R.L. des flüssigen und festen Benzols (zwischen 600 und 1600 cm^{-1}) befinden sich in Tabelle 5. Die übrigen Linien dieses Bereiches sind bisher noch nicht hinreichend genau vermessen.

Tabelle 5.

ν_R (cm^{-1})	R.L. Nr. 3	4	2	8	9
C_6H_6 flüssig (30° C)	$978'_6 \pm 0'_6$	$983'_3 \pm 0'_3$	$992'_{23} \pm 0'_{20}$	$1176'_7 \pm 0'_4$	$1605'_3 \pm 0'_3$
C_6H_6 fest (0° bis −20° C)	$978'_5 \pm 0'_6$	$982'_3 \pm 0'_2$	$990'_{50} \pm 0'_{20}$	$1174'_7 \pm 0'_3$	$1602'_9 \pm 0'_3$
$\Delta\nu_R = \nu_R^{\text{flüssig}} - \nu_R^{\text{fest}}$ (cm^{-1})	~ 0	$1'_0$	$1'_7$	$2'_0$	$2'_4$
Relative Abnahme $\frac{\Delta\nu_R}{\nu_R} \cdot 10^3$	~ 0	1·0	1·7	1·7	1·5

Schwingungszahländerung beim Übergang flüssig—fest.

Eine etwaige Verschiebung von R.L. 3 müsste merklich kleiner als die Verschiebung der R.L. 2 sein.

Aus den hier und loc. cit. angegebenen Fehlern sieht man, dass:

1. Die Wellenzahlen der gestreuten *He*-Linien auf $\pm(5$ bis $12)\cdot 10^{-6}$,
2. die Wellenzahlen ν_R der RAMAN-Linien auf $\pm(1$ bis $3)\cdot 10^{-4}$,
3. die Abnahme $\Delta\nu_R = \nu_R^{\text{flüssig}} - \nu_R^{\text{fest}}$ auf $\pm(10$ bis $25)\cdot 10^{-2}$ ihres Zahlenwertes bestimmt sind. Da die Änderungen $\Delta\nu_R$ ungefähr $(10$ bis $20)\cdot 10^{-4}\cdot\nu_R$ betragen, liegen sie also weit ausserhalb der Messfehler.

Hierdurch ist die Änderung der RAMAN-Linien einer homöopolaren Substanz beim Übergang in den festen Zustand wohl zum ersten Male mit Sicherheit festgestellt[1]). Der naheliegende Schluss, dass sich diese Schwingungsänderungen auch im Ultrarotspektrum des Benzols auswirken müssten, wird durch die kürzlich erschienene Arbeit von LEBERKNIGHT (L. 18) bestätigt. Beim Übergang zum festen Benzol beträgt die Abnahme der im Bereich von 3000 cm^{-1} bis 5000 cm^{-1} gemessenen Wellenzahlen der Ultrarot-Linien 0·5 bis 2·5 cm^{-1}, entsprechend einem $\frac{\Delta\nu}{\nu}$ von $(0{\cdot}2$ bis $0{\cdot}8)\cdot 10^{-3}$, ist also von der gleichen Grössenordnung wie die der RAMAN-Linien. Intensität und Form der R.L. in Abhängigkeit von der Temperatur wurde noch nicht näher untersucht; immerhin scheinen die Intensitätsverhältnisse konstant zu bleiben und einige Linien bei der tiefsten Messtemperatur (−40°) schärfer zu werden. Die Aufnahme an unterkühltem Benzol zeigte gegenüber denen bei + 30° keine Besonderheiten.

Die Kleinheit der beobachteten Frequenzerniedrigung beim Übergang *flüssig→fest* wird verständlich, wenn man bedenkt, dass trotz der grossen Abstandsänderung zwischen den Molekülen beim Übergang *gas→flüssig* die Verlangsamung der Atomschwingungen im unpolaren Molekül nur einige Promille beträgt. Der Unterschied der zwischenmolekularen Abstände in flüssigem und festem Benzol ist recht gering, das Anwachsen der gegenseitigen Beeinflussung der Moleküle bei Bildung eines Kristalles dagegen merklich, wie die Frequenzänderungen $\left(\frac{\Delta\nu_R}{\nu_R}\right) = 1{\cdot}5\cdot 10^{-3}$ zeigen. Nach Untersuchungen mit Röntgenstrahlen und Schallwellen (DEBYE) sind auch in einfach gebauten, unpolaren Flüssigkeiten die Moleküle schon sehr regelmässig angeordnet, doch

[1]) Die in der Anm. 2, S. 132 erwähnten Messungen von SUTHERLAND sind zu ungenau, um z. B. den Werten für NH_3 und CCl_4 eine Frequenzänderung entnehmen zu können; ausserdem liegen dort die Temperaturen der Kristalle weit unter dem Schmelzpunkt, während hier der Einfluss des Aggregatzustandes untersucht werden soll, unabhängig von dem Einfluss, den eine starke Temperaturerniedrigung noch mit sich bringen kann.

ist ihre gegenseitige Koppelung im Kristallgitter viel stärker, was die beobachteten Änderungen erklärt. Es ist fraglich, ob man diese gegenseitige Störung in eine Auflockerung der Atombindungen und in eine Belastung der schwingenden Atome durch die Koppelung mit den Nachbarmolekülen zerlegen kann; allgemein wird aber bei Bildung von Molekülgittern eine Verringerung der Eigenfrequenzen gegenüber denen im flüssigen Zustand eintreten. Infolge der Anisotropie des Gitters wirkt sich die gegenseitige Störung der Moleküle auf die einzelnen Schwingungsformen eines Moleküls verschieden aus, wie die verschiedenen $\frac{\Delta \nu_R}{\nu_R}$-Werte der gemessenen R.L. des Benzols zeigen. Eine genaue Zuordnung der Eigenfrequenzen zu den möglichen Schwingungsformen und die Untersuchung des Überganges flüssig → fest an einer Reihe ähnlicher und komplizierterer Moleküle sind erforderlich, um hier Gesetzmässigkeiten zu ermitteln.

Messungen an Jodwasserstoff.

3; 4, 1. Aus den in § 3; 1 angeführten Gründen ist die Kenntnis der Schwingungsbande des flüssigen und des festen *HJ* von Interesse. Der starken Jodabscheidung im flüssigen Zustand wegen vermochten Salant und Sandow (L. 27) nur das Spektrum des gasförmigen *HJ* aufzunehmen.

Diese Zersetzung schien von dem durch das Filter gegangenen ultravioletten Rest der Strahlung ihrer intensiven *Hg*-Lampe herzurühren und hätte sich daher durch Herausfiltern der sehr schwachen Ultraviolett-Strahlung unserer *He*-Lampe vermeiden lassen müssen. Leider wurden uns die Arbeiten von Booher und Rollefson (L. 6) und Datta (L. 10) erst nach Beginn der Messungen bekannt, denen zufolge die Absorption von *HJ* bis 4050 Å reicht, woraus sich die auch bei unserer Anordnung beobachtete, starke Zersetzung erklärt.

Der Jodwasserstoff wurde in einem Gasentwicklungskolben durch Zutropfen von 70% *HJ*-Säure (Zeisl und Fanto) auf P_2O_5 (pro analysi Merck) hergestellt. Zur Trocknung wurde der *HJ* durch ein 2 m langes P_2O_5-Rohr geleitet, darauf in einer Hochvakuumapparatur viermal sorgfältig destilliert, so dass schliesslich für die Versuche 50 cm³ von völlig farblosem, flüssigem *HJ* zur Verfügung standen.

Da es nicht mehr möglich war, eine langwellige Erregerlinie — z. B. 4471 Å — unter Fernhaltung aller kürzeren Wellenlängen zu verwenden, musste der durch ausgeschiedenes Jod gelb gefärbte Jodwasserstoff nach oder während der Aufnahmen durch Destillation gereinigt werden.

Obwohl die Belichtungszeiten des flüssigen und festen *HJ* auf 50 bis 70 Stunden ausgedehnt wurden, konnte nur ein Teil der Aufnahmen visuell und photometrisch mit einiger Genauigkeit ausgewertet werden.

Die Ausmessung der Aufnahmen erfolgte nach der in § 3; 2 besprochenen Weise. Erschwerend war dabei häufig die geringe Intensität der diffusen Raman-Bande.

Die Wellenlängen wurden mit der HARTMANN-Formel ermittelt, da man mit ihr innerhalb der Messfehler die gleichen Werte erhielt, wie beim Anschluss an das stets mitphotographierte *Fe*-Vergleichsspektrum.

In Tabelle 6 sind die Ergebnisse von drei Aufnahmen des flüssigen *HJ* bei $-47°$ C und von zwei Aufnahmen an einem *HJ*-Kristall bei $-56°$ angeführt. Es ist die Wellenzahl ν_{III} des Maximums der Bande angegeben, dessen Lage aus Fig. 8 ersichtlich ist.

Tabelle 6.

Maximum	*HJ*	Platte	Photometrie	Mittelwert
$\nu_{III}^{flüssig}$	flüssig	2164·9	2164·8	$2165·0 \pm 1·0$ cm^{-1}
ν_{III}^{fest}	fest	2159·5	2160·0	$2159·7 \pm 1·5$ „
$\Delta\nu_{III} = \nu_{III}^{flüssig} - \nu_{III}^{fest}$		5·4	4·8	5·3 cm^{-1}
$\frac{\Delta\nu_{III}}{\nu_{III}^{flüssig}} \cdot 10^3$		2·5	2·2	2·4

RAMAN-Schwingungsbande des Jodwasserstoffes.

Belichtungszeiten 50 bis 70 Stunden; Spaltbreite des Spektrographen 30 μ.

3; 4, 2. Die Änderung der RAMAN-Bande des Jodwasserstoffes beim Übergang vom Gas zur Flüssigkeit.

Die Form der *HJ*-Bande zeigt das gleiche Verhalten, wie es von SALANT und SANDOW (L. 27) an flüssigem *HBr* und *HCl* beobachtet

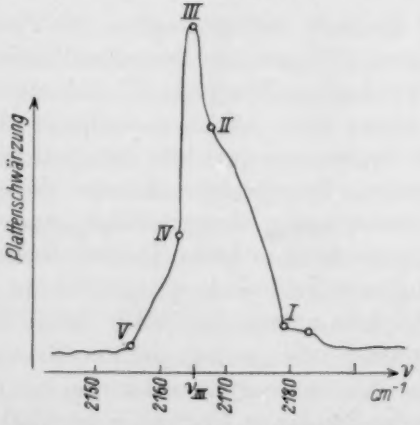


Fig. 8. RAMAN-Schwingungsbande des flüssigen Jodwasserstoffes.

Die Wellenzahlen der bezeichneten Stellen der Bande sind ungefähr: *I* 2178 cm^{-1}, *II* 2167 cm^{-1}, *III* 2165 cm^{-1}, *IV* 2162 cm^{-1}, *V* 2151 cm^{-1}. Bei SALANT und SANDOW wird die langwellige Seite *III* bis *V* der Bande von der Erregerlinie aus betrachtet und als kurzwelliger Teil ihrer Aufnahme bezeichnet.

wurde. Während nämlich im Gas der steilste Intensitätsabfall nach kurzen Wellen zu erfolgt, liegt in der Flüssigkeit der Abfall III. bis IV. auf der langwelligen Seite des Maximums III.

Wie aus Fig. 5 ersichtlich, fällt bei Erregung mit der *He*-Linie a die *HJ*-Bande auf eine Stelle der Platte (4250 Å), deren Umgebung frei von störenden *He*-Linien ist; deshalb zeigen die Aufnahmen nur einen schwachen, gleichmässigen Untergrund, während sich in der Arbeit von SALANT und SANDOW die Linien von flüssigem *HBr* und *HCl* über einer stark ansteigenden Plattenschwärzung erheben. Da aber die Gestalt und Lage der Bande des flüssigen *HJ* noch nicht ganz gesichert erscheint, soll der Vergleich mit der undeutlichen Photometrie des gasförmigen *HJ* bei SALANT und SANDOW unterbleiben.

Vergleicht man das Verhalten der Eigenschwingungen von unpolaren und polaren Molekeln beim Übergang vom gasförmigen in den flüssigen Zustand, so zeigen zunächst die wenigen Messungen über unpolare Molekeln, dass bei diesen höchstens eine Frequenzabnahme von einigen Promille auftritt. Die Grössenordnung der Abnahme ist theoretisch verständlich. CREMER und POLANYI (L. 8) berechneten den homöopolaren Influenzeffekt, durch den beim Herannahen eines Moleküls die Bindungen zwischen den Atomen eines anderen gelockert und dadurch deren Eigenfrequenzen erniedrigt werden; so ergibt sich beim Übergang von gasförmigem zu flüssigem Wasserstoff eine Frequenzerniedrigung von $1^0/_{00}$, während experimentell etwa $3^0/_{00}$ gefunden wurden.

Für polare Molekeln beträgt dagegen die Frequenzerniedrigung beim Übergang *gas→flüssig* einige Prozente. Weder die Berücksichtigung der LORENTZ-LORENZ-Kraft (L. 7) noch der soeben erwähnte Influenzeffekt können diese Abnahme erklären. Daher müssen die elektrostatischen Kräfte, die zwischen den polaren Molekeln in der Flüssigkeit herrschen, für die beträchtliche Frequenzänderung der einzelnen Molekülschwingung verantwortlich gemacht werden. Dann ist aber ein Zusammenhang zwischen Grösse des Dipolmomentes und Frequenzänderung zu erwarten, den man zunächst an möglichst einfach gebauten Molekeln untersuchen wird. Diese Prüfung kann jetzt an den Halogenwasserstoffen auf Grund der Messungen von SALANT und SANDOW und von uns vorgenommen werden.

Da die Form der Banden im Gas und in der Flüssigkeit verschieden sind, ist es nicht ganz sicher, welche Stellen der Banden miteinander verglichen werden müssen. Übernimmt man die von SALANT und SANDOW wahrscheinlich gemachte Annahme, dass im Gas der kurzwellige Abfall, in der Flüssigkeit das Maximum der Bande dem Schwin-

gungsübergang $\Delta G(^1/_2)$ zuzuordnen sind, so ergeben sich die Werte der Tabelle 7.

Tabelle 7.

	HCl	*HBr*	*HJ*
ν^{Gas}	2885 cm^{-1}	2558 cm^{-1}	2233 cm^{-1}
$\nu^{flüssig}$	2770 „	2466 „	2165 „
$\Delta\nu = \nu^{Gas} - \nu^{flüssig}$	115 „	92 „	68 „
$\frac{\Delta\nu}{\nu^{Gas}} \cdot 10^3$	40	36	30
μ	10	7·1	3·7

In Reihe μ sind die Dipolmomente, bezogen auf das Moment von *HCl* gleich 10, angeführt. Dürfte man die Frequenzerniedrigung als Änderung der Kraftkonstanten f eines harmonischen Oszillators: $\nu \sim \sqrt{\frac{f}{M}}$ auffassen, so wären die Ausdrücke: $M \cdot \nu \cdot \Delta\nu$ mit der Grösse der Momente μ zu vergleichen, wobei sich die Werte: 10; 7·2; 4·7; in der Reihe von *HCl* nach *HJ* ergeben.

Aus Tabelle 7 ergibt sich somit ein deutlicher Gang der Frequenzänderung beim Übergang: Gas→Flüssigkeit mit dem Dipolmoment der betreffenden Halogenwasserstoffe. Die Absolutwerte der Verschiebungen liessen sich nur auf Grund eingehender Rechnung diskutieren.

3; 4, 3. Raman-Bande des festen Jodwasserstoffes.

Beim Übergang: *Gas→Flüssigkeit* ist demnach die gegenseitige elektrostatische Beeinflussung der polaren Moleküle recht stark.

Dagegen wird für den Übergang: *Flüssigkeit→Kristall* keine besondere Störung der Eigenschwingungen durch elektrostatische Kräfte zu erwarten sein; da nämlich die Halogenwasserstoffe im Gitter bei höheren Temperaturen ziemlich ungehindert rotieren, kann die auf *Dipolkräften* beruhende gegenseitige Koppelung beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand nicht merklich zugenommen haben.

Im Gegensatz zum Übergang: *gas→flüssig* sollte demnach beim Übergang: *flüssig→fest* die Schwingungsänderung der polaren Halogenwasserstoffe sich nicht grössenordnungsmässig von der bei unpolaren Molekülen gefundenen unterscheiden.

Durch unsere Messungen an *HJ* — zufolge einer kurzen Mitteilung von Callihan und Salant auch an *HBr* und *HCl* — wird diese Annahme bestätigt. Bei allen drei Molekülen betragen die Frequenzänderungen $\frac{\nu^{flüssig} - \nu^{fest}}{\nu^{flüssig}}$ nur einige Promille.

Für einen genaueren Vergleich muss die ausführliche Veröffentlichung von CALLIHAN und SALANT abgewartet werden, da ihre vorläufigen Angaben (L. 28) zu unvollständig sind (bei ν^{fest} von HBr sollte wohl 2456 cm^{-1} statt 2465 cm^{-1} stehen?); für HCl und HBr finden sie eine Änderung von 10 cm^{-1}, entsprechend $\frac{\nu^{flüssig} - \nu^{fest}}{\nu^{flüssig}} \cdot 10^3 = 4$. Für die Frequenzänderung des Maximums der Schwingungsbande von flüssigem und festem HJ fanden wir in Tabelle 6: $\frac{\Delta \nu_{III}}{\nu_{III}} \cdot 10^3 = 2{\cdot}4$.

Über die Form der RAMAN-Bande des kristallinen HJ lässt sich aus den beiden bisher erhaltenen Aufnahmen der geringen Intensität wegen nichts Sicheres entnehmen; auf einer bei $-100°$ gemachten Aufnahme scheint die Bande beträchtlich schmäler zu sein.

§ 4.

Die in dieser Arbeit beschriebene Apparatur und die damit angestellten Versuche lassen sich in vieler Hinsicht verbessern und erweitern. Die Belichtungszeiten liessen sich stark herabsetzen durch Verwendung einer intensiveren Lichtquelle, die man bei guter Kühlung mit 2 kVA und mehr betreiben könnte; stehen grössere Substanzmengen (100 cm^3) zur Verfügung, so wird man weitere Versuchsgefässe und einen Spektrographen grösserer Öffnung (1 : 3) verwenden können. Die Messgenauigkeit muss durch Verwendung eines Spektrographen grösserer Dispersion (5 bis 2 Å/mm), die man am besten durch Verwendung von Flüssigkeitsprismen erreicht, gesteigert werden. Wie schon erwähnt, liesse sich die zeitraubende Herstellung von Kristallen bei tiefen Temperaturen automatisch vornehmen, so dass sich die Wartung der Apparatur auf das Nachfüllen von flüssiger Luft (einmal am Tage) und gelegentliche Kontrolle der Messgeräte beschränken würde. Wie sich durch die Untersuchung einer passend gewählten Reihe von polaren und unpolaren Substanzen die hier nur an zwei Beispielen behandelten Vorgänge beim Übergang flüssig→fest und bei weiterer Temperaturerniedrigung aufklären liessen, wurde schon früher erläutert.

Zusammenfassung.

Über den RAMAN-Effekt bei tiefen Temperaturen und seine Abhängigkeit vom Aggregatzustand liegen nur wenige und ungenaue Messungen vor; die schon bei gewöhnlicher Temperatur geringe Messgenauigkeit leidet hier besonders unter der starken Reflexion des

Primärlichtes an den durch rasches Abkühlen rissig gewordenen Kristallen. In der vorliegenden Arbeit sollte der Einfluss des Aggregatzustandes auf das RAMAN-Spektrum einer unpolaren und einer polaren Substanz genauer untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden folgende Verbesserungen vorgenommen:

1. Mit dem verwendeten Kryostaten (§ 2; 1ff.) lassen sich bei jeder Temperatur zwischen $+50°$ und $-150°$ C völlig klare Kristalle erzeugen und während langer Belichtungszeiten (100 Stunden) selbsttätig auf $\pm 0{\cdot}2°$ konstant halten.

2. Durch geeignete Vorsichtsmassnahmen wird die Leistungsfähigkeit des zur Verfügung stehenden Spektrographen von mittlerem Auflösungsvermögen (40000) voll ausgenutzt und der Messfehler der schärferen Linien auf $\pm 0{\cdot}2\ \mathrm{cm}^{-1}$ verringert.

Hierdurch wird es zunächst möglich, die beim Übergang flüssig-fest auftretende Schwingungsänderung eines unpolaren Moleküls sicherzustellen. Die RAMAN-Frequenzen ν_R des Benzols zeigen hierbei Abnahmen $\Delta\nu$ bis zu $\Delta\nu = 1{\cdot}7 \cdot 10^{-3} \cdot \nu_R$.

Als Beispiel eines polaren Moleküls schien die Untersuchung des bisher unbekannten Spektrums von Jodwasserstoff besonders wünschenswert. Trotzdem *HJ* durch das Erregerlicht (3900 Å) stark zersetzt wird, gelang es, seine RAMAN-Bande im flüssigen und im festen Zustand zu photographieren, wobei eine Frequenzabnahme $\Delta\nu = 2{\cdot}5 \cdot 10^{-3} \cdot \nu$ auftritt. Zusammen mit den Messungen von SALANT und SANDOW an *HCl* und *HBr* wird das Verhalten von polaren und unpolaren Molekülen beim Übergang flüssig→fest, das mit den theoretischen Vorstellungen darüber in Einklang steht, diskutiert.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Frühjahr 1931 bis Herbst 1933 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Dem Leiter desselben, Herrn Prof. Dr. BODENSTEIN, danken wir bestens für die gütige Überlassung von Institutsmitteln. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die zur Verfügung gestellten Apparate, der Studiengesellschaft-Osram für ihr Entgegenkommen bei der Herstellung der *He*-Lampen zu Dank verpflichtet.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Berlin.

Literaturverzeichnis. (L.)

1) R. Baer, Nature **124**, 692. 1929. Z. Physik **79**, 455. 1932.
2) D. J. Beaver, J. Ind. Eng. Chem. **15**, 539. 1923.
3) E. und L. Bloch, C. r. **196**, 1787. 1933.
4) M. Bodenstein und F. Lieneweg, Z. physikal. Ch. **119**, 123. 1926.
5) K. F. Bonhoeffer und P. Harteck, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 113. 1929.
6) J. E. Booher und G. K. Rollefson, J. Am. chem. Soc. **53**, 1728. 1931.
7) G. Breit und E. O. Salant, Physic. Rev. **36**, 871. 1930.
8) E. Cremer u. M. Polanyi, Z. physikal. Ch. Bodenstein-Festband, 770. 1931.
9) J. Curry, L. und G. Herzberg, Z. Physik **86**, 348. 1933.
10) A. K. Datta, Z. Physik **77**, 404. 1932.
11) P. Grassmann, Z. Physik **72**, 240. 1931; **77**, 616. 1932.
12) P. Grassmann, Z. Physik **82**, 767. 1933.
13) P. Grassmann und J. Weiler, Z. Physik **86**, 321. 1933.
14) B. Hasselberg, Ann. Phys. u. Chem. **27**, 415. 1886.
15) G. Hettner, Z. Physik **78**, 141. 1932.
16) L. E. Howlett, Canad. J. Res. **5**, 572. 1931.
17) F. Kohlrausch, Ann. Physik **60**, 464. 1897.
18) C. E. Leberknight, Phys. Rev. **43**, 967. 1933.
19) J. C. MacLennan und H. D. Smith, Canad. J. Res. **7**, 551. 1932.
20) W. Maggillivray und J. Swallow, J. Sci. Instr. **7**, 257. 1930.
21) F. Martin, J. physical Chem. **24**, 478. 1920.
22) A. C. Menzies und C. O. Pringle, Nature **127**, 707. 1931.
23) R. Nielsen J. opt. Soc. Am. **20**, 701. 1930.
24) L. Pauling, Phys. Rev. **36**, 430. 1930.
25) R. Rompe und M. Pirani, Z. techn. Phys. **13**, 134. 1932.
26) R. Rothe, Z. Instr. **22**, 33. 1902.
27) E. O. Salant und A. Sandow, Phys. Rev. **37**, 373. 1931.
28) E. O. Salant und D. Callihan, Phys. Rev. **43**, 590. 1933.
29) T. E. Stern, Pr. Roy. Soc. (A) **130**, 551. 1931.
30) G. B. B. M. Sutherland, Pr. Roy. Soc. (A) **141**, 535. 1933.
31) F. L. O. Wadsworth, Phil. Mag. **43**, 317. 1897.
32) R. W. Wood, Phys. Rev. **36**, 1421. 1930.
33) E. Zintl und S. Neumayr, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 234. 1930.

Bestimmt gerichtete, schwache Nebenvalenzkräfte als die wirklichen Farbträger (Chromophore).

Von

Richard Reinicke.

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 3. 34.)

Unter Zugrundelegung von tetraedrischen Atomwirkungsbereichen für *C*, *O* und *N* wird die Chromophortheorie mit der Auxochromtheorie verschmolzen. Beide kennzeichneten nur Sekundärerscheinungen. Eigentlicher Träger des Farbcharakters ist die besondere Art der Tetraederverkettung im Benzolring in Analogie zur Graphitstruktur. Einen je grösseren Ausschnitt aus einer einzelnen Graphitschicht ein Molekül darstellt, um so grösser ist die Farbvertiefung. Die Extreme sind das Schwarz des Graphits selber und die im sichtbaren Gebiet vorhandene scheinbare Farblosigkeit des Benzols, das in Wahrheit bereits für sich Ultraviolettbanden aufweist.

1. Allgemeine Problemstellung.

Der Farbcharakter eines Körpers ist durch sein auswählendes Absorptionsvermögen für Strahlen bestimmter Wellenlänge bedingt.

Bereits 1855 hat Ångström die Absorption des Lichtes als eine Resonanzerscheinung angesprochen. Rein physikalisch gesehen ist dazu erforderlich, dass ganz allgemein die Schwingungen der Atome bzw., genauer genommen, gewisser Atombestandteile in einem festen Rhythmus erfolgen, für den letzten Endes die Art der Verknüpfung der Atome untereinander verantwortlich zu machen sein dürfte.

Auf Grund der experimentellen Befunde herrscht gegenwärtig ziemlich übereinstimmend die Ansicht, dass im gefärbten Molekül die Anwesenheit ungesättigter Atome oder Atomgruppen, die man nach der zusammenfassenden Theorie von Witt[1]) als „Chromophore" bezeichnet, ausschlaggebend sei. Als solche „Farbträger" gelten in erster Linie die durchweg durch das Vorhandensein von mehrfachen Bindungen gekennzeichneten Gruppen

$$C{=}C \quad C{=}O \quad C{\equiv}N \quad C{=}NH \quad N{\equiv}N \quad N{=}O.$$

Die Wittsche Theorie ist dann später durch Lifschitz[2]) etwas moderner dahingehend formuliert worden, dass Chromophore einzelne oder in Gruppen ver-

[1]) Witt, O. N., Ber. dtsch. chem. Ges. **9** (1876) 522. [2]) Lifschitz, J., Z. wiss. Photogr. **16** (1916) 101. Z. physik. Chem. **95** (1920) 8.

einigte Atome als Träger von schwingungsfähigen Elektronen bestimmter Frequenzen seien.

Damit Chromophore ihre farbenerzeugende Wirkung voll entfalten können, müssen aber daneben noch andere Gruppen vorhanden sein, die man „Auxochrome" nennt[1]). Die wichtigsten Auxochrome sind die Amino-, die Hydroxyl-, die Methyl- und die Methoxylgruppe. Hierfür fehlt jede vernünftige Erklärung.

Seitdem man zudem farbige Verbindungen aufgefunden hat, die keine eigentliche chromophore Gruppe enthalten, ist die vorstehende Charakterisierung ohnehin hinfällig geworden, ohne dass es bisher gelungen wäre, etwas Besseres an ihre Stelle zu setzen. Der tiefere Grund für das Auftreten einer Farbe muss unbedingt anderswo verborgen liegen, und angesichts des massenhaft zusammengetragenen Tatsachenmaterials ist es eigentlich erstaunlich, dass man noch keine bessere Deutung hat geben können.

Nach dem obigen Verzeichnis der häufigsten Chromophore und Auxochrome müsste sie darauf hinauslaufen, die besondere Rolle der drei Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff in irgendwelchen gemeinsamen Eigentümlichkeiten aufzudecken. In der Tat gibt es einen solchen umfassenden Gesichtspunkt, der den grossen Vorzug besitzt, auch physikalisch einleuchtend zu sein. Allerdings bedarf es dazu einer von der seitherigen abweichenden Auffassung vom Wesen der Valenzkräfte, die aber eben durch das, was sie tatsächlich zu leisten vermag, ihre Daseinsberechtigung erweist. Zum mindesten ist sie, wie sich zeigen wird, als weiterführende Arbeitshypothese recht brauchbar.

2. Tetraedrischer Wirkungsbereich der Atome.

In der Physik ist es noch heutzutage üblich, den Atomen Kugelgestalt beizulegen und die von ihnen ausstrahlenden Valenzkräfte als nicht gerichtet anzusehen. Der Chemiker zieht es dahingegen auf Grund seiner Erfahrungen im allgemeinen vor, den Atomen in bestimmter Weise gerichtete Valenzkräfte zuzusprechen. Allgemein ist z. B. das Kohlenstofftetraeder von VAN 'T HOFF[2]) bekannt. An

[1]) WITT, O. N., Ber. dtsch. chem. Ges. **21** (1888) 325. KAUFFMANN, H., Die Valenzlehre. Stuttgart 1911. S. 334 ff. und 482. [2]) VAN 'T HOFF, J. H., Die Lagerung der Atome im Raume. Zuerst September 1874 in holländischer Sprache erschienen, dann Rotterdam 1875 als „La chimie dans l'espace; deutsch 1877 in erster, 1894 in zweiter, 1908 in dritter Auflage.

sich kann natürlich jede von den beiden Betrachtungsweisen, dem besonderen Zweck entsprechend, in ihrem Sondergebiete von Nutzen sein. Aber zuletzt wird vermutlich doch einmal eine obsiegen, denn Physik und Chemie sind schliesslich bloss Zweige ein und derselben grossen Wissenschaft von der Natur.

In der Tat machen sich bereits Anzeichen bemerkbar, dass sich die Physik hier nicht auf dem rechten Wege befand, denn angesichts der bei eingehender Prüfung nicht genau verwirklicht gefundenen Additivität der Radien beim Zusammentreten zu Molekülen haben sich die Anhänger der Kugelvorstellung in letzter Zeit zu dem Zugeständnis bequemen müssen, dass die Kugel nur „in erster Annäherung" gelten könne.

Als jüngste Phase der Entwicklung ist das reguläre Tetraeder als vielleicht bessere „zweite Näherung" vorgeschlagen worden[1]). Ohne Zweifel besitzt es gegenüber der Kugel grosse Vorzüge, und eine Spezialisierung stellt es insofern dar, als man bekanntlich um jedes Tetraeder eine Kugel beschreiben kann. Auf diese Weise kommt man z. B. für den Kohlenstoff mit einem einzigen Tetraeder aus, während man bisher dafür mindestens vier Kugeln verschiedener Grösse benötigte. Vor allem gelingt es, mit Hilfe von lauter gleich grossen Tetraedern, die sich über Eck berühren, die Struktur des Diamanten zwangläufig und vollkommen eindeutig aufzubauen, unter der alleinigen willkürlichen Annahme, dass der Tetraedermittelpunkt zugleich der Kohlenstoffschwerpunkt sei. Die Art der Raumausfüllung im Inneren des Tetraeders ist dabei gänzlich gleichgültig, und eben darum liegt kein Verstoss gegen die üblichen physikalischen Vorstellungen vor. Es spielt keine Rolle, wie etwaige Elektronenbahnen gelagert sind, ob die Elektronen statisch oder dynamisch aufzufassen sind, ja, sogar die herkömmliche Gliederung des Atoms in Kern und Hülle ist ebenfalls belanglos. Bei dem Bilde des Tetraeders wird vielmehr eigentlich lediglich vorausgesetzt, dass die vier normalen Valenzen des punktförmig gedachten Kohlenstoffes nach den Ecken des Tetraeders hin gerichtet sind, wenn das Atom selber in dessen Schwerpunkt sich befindet. Im Grunde handelt es sich dabei also um eine Wiederauf-

[1]) Reinicke, R., Naturwiss. Mh. (Teubner) **27** (1930) 206 bis 214. Z. anorg. allg. Chem. **187** (1930) 49 bis 59. Z. Kristallogr. **78** (1931) 334 bis 362. Fortschr. Min. **16** (1931) 88 bis 92. Mh. Math. Physik **39** (1932) 139 bis 148, 289 bis 320. Z. Kristallogr. **82** (1932) 394 bis 418, 419 bis 437. Ann. Guébhard-Séverine (Neuchâtel) **6** (1930) 140 bis 150; **7** (1931) 174 bis 202; **8** (1932) 217 bis 244. Zbl. Mineral., Geol., Paläont. **1932**, 219 bis 220. Z. Kristallogr. **84** (1932/33) 159 bis 166, 468 bis 474; **87** (1934) 417 bis 422. Chem.-Ztg. **58** (1934) 369 bis 371.

nahme der vorhin kurz erwähnten, leider vielfach schon längst überwunden geglaubten Vorstellung von VAN 'T HOFF in modernem Gepräge, nämlich mit der Massgabe, dass das Tetraeder gar nicht eigentlich das Kohlenstoffatom selber vorstellen soll, sondern bloss die äussere Abgrenzung des Wirkungsbereiches der von ihm ausstrahlenden Kräfte je nach deren vorwiegender Richtung und Intensität.

Die vier gleichstarken Primärkräfte, die man allein anzunehmen braucht, besitzen also den Charakter von Vektoren und sind nach den Tetraederecken gerichtet. Als Resultante der paarweisen Zusammensetzung dieser vier Urkräfte ergeben sich insgesamt sechs nach den Kantenmitten des Tetraeders hin wirksame, natürlich entsprechend schwächere Kraftäusserungen. Die schwächsten Kräfte endlich sind, wiederum in der Vierzahl, in der Richtung nach den Flächenmitten hin am Werke und ergeben sich durch Resultantenbildung aus je drei Primärkräften. Die Gestalt des Tetraeders ist ein hervorragendes Hilfsmittel zur symbolischen Veranschaulichung dieser Vektoren, denn die Verbindung des Tetraederschwerpunktes mit der Flächenmitte ist tatsächlich die kürzeste, die mit der Ecke die längste Strecke. Die streng numerischen Beziehungen sind im folgenden als im vorliegenden Zusammenhange nebensächlich ausser acht gelassen.

Danach besteht offenbar im Diamantgefüge das Bestreben nach stärkstmöglicher Verknüpfung der Einzeltetraeder untereinander. In Analogie dazu wird man annehmen dürfen, dass in dem gegen chemische Eingriffe gleichfalls sehr widerstandsfähigen Methan CH_4 die Anlagerung der vier Wasserstoffatome in Übereinstimmung mit allen bisherigen Auffassungen in den Tetraederecken erfolgt — und damit wäre zugleich eine ebenso einfache wie leicht verständliche Erklärung für die in weitaus der Mehrzahl der Fälle verwirklichte Normalvalenz des Kohlenstoffes gegeben[1]).

Nach Ansicht der theoretischen Physik „gibt es nur zwei chemische Erscheinungsarten des Kohlenstoffes: das tetraedrisch strukturierte Diamantgitter, den Urtypus der aliphatischen Verbindungen, und das sechseckig aufgebaute Graphitgitter, das Urbild aller aromatischen Kohlenstoffverbindungen“[2]). Der Chemiker hat sich mit dieser Unterscheidung seit jeher nicht recht befreunden können, denn Ringöffnung und -schliessung sind gar zu leicht zu bewerkstelligen, als dass ein so scharfer Gegensatz vorhanden sein könnte. In der Tat gelingt es, auch die Graphitstruktur aus lauter Tetraedern aufzubauen[3]). In

[1]) Über den Aufbau des Diamantgitters aus Tetraedern orientiert man sich genauer: Z. Kristallogr. 78 (1931) 334 bis 362. [2]) SOMMERFELD, A., Atombau und Spektrallinien. Braunschweig 1919. S. 135. [3]) REINICKE, R., Ann. Guébhard-Séverine 7 (1931) 174.

Fig. 1 ist sie in der herkömmlichen Punktdarstellung wiedergegeben. Fig. 2 (S. 164) ist ein Ausschnitt aus einer der Schichten dieses typischen Schichtengitters. Danach hat es wirklich zunächst den Anschein, als ob das Tetraeder hier keine Rolle spiele. Ganz anders wird das Bild jedoch bei Zugrundelegung von tetraedrischen Wirkungsbereichen an Stelle der Kugeln.

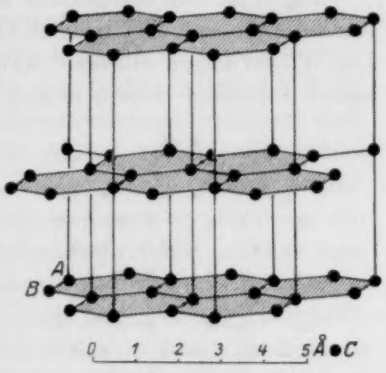


Fig. 1.
Graphitstruktur in Punktdarstellung.

In diesem Falle hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, gar nicht mit den unhandlichen und speziell für die zeichnerische Veranschaulichung wenig geeigneten Tetraedern direkt zu operieren, sondern mit Würfeln, denen durch geeignetes Eintragen von je sechs Flächendiagonalen ein Tetraeder einbeschrieben ist. Das kann beim selben Würfel auf zwei verschiedene Arten geschehen. Dementsprechend unterscheidet man Tetraeder und Gegentetraeder, die in Fig. 3 als Raumlage *a* und *b* gekennzeichnet sind. Fig. 4 zeigt dieselben

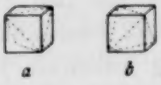


Fig. 3. Würfel mit einbeschriebenem Tetraeder und Gegentetraeder.

Fig. 4. Würfel mit einbeschriebenem Tetraeder und Gegentetraeder. Blickrichtung: eine dreizählige Achse.

Verhältnisse bei einem über Eck aufgestellten Würfel. Die Blickrichtung ist also in diesem Falle eine dreizählige Achse. Was das einbeschriebene Tetraeder anlangt, auf das es in der Hauptsache ankommt, so ist in Fig. 4a dem Beschauer eine Dreiecksfläche frontal zugekehrt, und die drei anderen Seitenflächen sind dahinter verborgen. Dementsprechend sind ihre bei durchsichtig gedachtem Würfel nicht unmittelbar sichtbaren Kanten nicht gestrichelt angelegt. In Fig. 4b ist das Gegentetraeder eingezeichnet. Hier liegt eine von dessen Seitenflächen gleichsam auf dem Papier auf, und die vierte Tetraederecke ragt nach

vorn hin heraus. Die zu ihr hin führenden Kanten sind also wirklich zu sehen und daher auch angedeutet.

Fig. 5 ist nun das genaue Korrelat zu Fig. 2, d. h. sie zeigt einen Ausschnitt aus einer einzelnen Graphitschicht in Tetraederdarstellung. Die Würfel liegen allesamt Kante an Kante. Die ihnen einbeschriebenen Tetraeder weisen immer abwechselnd die Raumlagen *a* und *b*

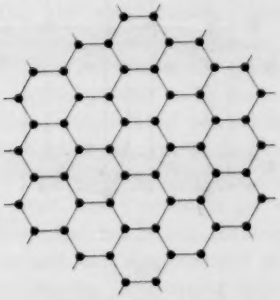


Fig. 2. Einzelne Graphitschicht in Punktdarstellung.

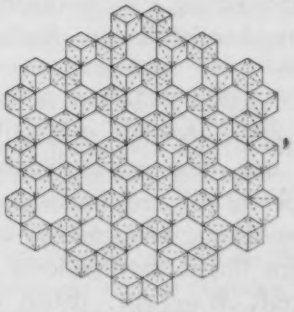


Fig. 5. Graphitschicht der Fig. 2 in Tetraederdarstellung.

auf. Sie sind auf diese Weise untereinander derart zugeordnet, dass jeweils eine Ecke genau senkrecht über einer Flächenmitte des Nachbartetraeders liegt. Sämtliche Würfelschwerpunkte befinden sich in derselben Ebene. Dasselbe gilt natürlich auch von den Tetraeder- bzw. den durch sie veranschaulichten Kohlenstoffschwerpunkten. Die in Fig. 1 deutlich sichtbare Dreiergruppierung innerhalb jedes einzelnen Sechsringes findet sich auch in Fig. 5 insofern, als immer nur drei Tetraederecken zu beiden Seiten der Ringebene hinausragen.

3. Benzolring.

Durchaus zwangläufig stellt sich angesichts dieser Tatsachen der Gedanke ein, in einem einzeln herausgegriffenen Sechsring (Fig. 6) möchte der lange vergeblich gesuchte Benzolring vorliegen, zumal nach den Ergebnissen von Lonsdale-Yardley[1]) aus der Rutherfordschen Schule bei diesem sich gleichfalls die Kohlenstoffschwerpunkte in derselben Ebene befinden sollen. Von jedem Tetraeder sind zwei Ecken

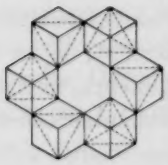


Fig. 6. Einzelner Sechsring in Tetraederdarstellung.

[1]) Lonsdale-Yardley, K., Proc. Roy. Soc. London **123** (1929) 494 bis 515.

nicht für die Verknüpfung mit den beiderseitigen Nachbarn in Anspruch genommen, je eine in bezug auf den Sechsring gewissermassen radial gelegene sowie eine seitlich aus der Ringebene herausragende. In welchen von diesen die Benzolwasserstoffe sitzen, ist für den vorliegenden Zusammenhang belanglos. In Analogie zu dem Gesamtbild (Fig. 1) ist wohl zu folgern, dass zu den beiden Seiten der Ringebene jene verhältnismässig schwachen Zusatzvalenzen lokalisiert sind, die erst im hexahydrierten Benzol in Aktion treten. Gegenüber allen bisherigen Modellen des Benzols besitzt das in Fig. 6 wiedergegebene den grossen Vorzug, dass die gegenseitige Bindung der Kohlenstofftetraeder ringsum ganz gleichmässig erfolgt und dass man es daher nicht mehr nötig hat, „fluktuierende" Doppelbindungen anzunehmen, für deren Vorhandensein doch jede sonstige glaubhafte Begründung fehlt. In Fig. 6 ist vielmehr weder die bisherige einfache Bindung (zwischen Tetraedern über Eck) noch die Doppelbindung (mit Kante an Kante angeordneten Tetraedern) verwirklicht, sondern eine Art Zwischending eingeführt.

Wie bereits an anderer Stelle ausgeführt worden ist[1]), liegen gewisse Anzeichen dafür vor, dass diese Bindungsart auch bei den aliphatischen Verbindungen vorliegen könnte. In diesem Falle käme man zwanglos zu der bereits mehrfach vermuteten schraubenförmigen Aneinanderreihung der Kohlenstoffatome.

4. Triphenylmethan-Farbstoffe.

Das klassische Beispiel für die Erörterung des Farbproblems vom chemischen Standpunkte aus ist seit jeher das von KEKULÉ und FRANCHIMONT[2]) entdeckte Triphenylmethan $(C_6H_5)_3 \cdot C \cdot H$, das bekanntlich die Grundsubstanz einer ganzen Anzahl von wichtigen Farbstoffen ist. Sein Tetraedermodell ist in Fig. 7 wiedergegeben.

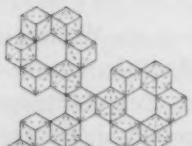


Fig. 7.
Triphenylmethan.

An ein zentral gelegenes Kohlenstofftetraeder in Stellung 4a sind drei Sechsringe, wie Fig. 6 sie veranschaulicht, in genau derselben Raumlage sinngemäss angeschaltet. Dabei befinden sich sämtliche Tetraederschwerpunkte in der gleichen Ebene. Die ganze Konstellation zeigt einen überaus starken Anklang an die Graphitstruktur (Fig. 5), die ihr gewissermassen als nachzuahmendes Vorbild dient. Unter diesem Gesichtspunkt wird auch der mit der Anbringung von weiteren Anhängseln sich mehr und mehr vertiefende Farbcharakter verständlich.

[1]) REINICKE, R., Chem.-Ztg. **56** (1932) 932. [2]) KEKULÉ, A. und FRANCHIMONT, N., Ber. dtsch. chem. Ges. **5** (1872) 907.

Die Tatsache, dass der noch vorhandene, vierte Methanwasserstoff verhältnismässig schwach gebunden ist und leicht gegen andere Radikale ausgewechselt werden kann, führte A. WERNER[1]) zu der Annahme, „dass die Affinität des Carbinolkohlenstoffes durch die drei Phenylgruppen so sehr beansprucht wird, dass für die vierte Valenz (Carbinolvalenz) nur noch ein geringerer Affinitätsbetrag zur Verfügung steht". Das Modell lässt erkennen, inwiefern diese Hypothese zu Recht besteht. Es ist gleichfalls zutreffend, wenn WERNER (S. 1283) meint, dass ein an Stelle des Restwasserstoffes in das Triphenylmethan eingeführtes Radikal in jedem Falle an die vierte Valenz gekettet sei. Aber damit kann er ebensowenig wie seine Vorgänger erklären, warum ein und dieselbe Verbindung, beispielsweise das Triphenylchlormethan $(C_6H_5)_3 \cdot C \cdot Cl$ in zwei verschiedenen Zuständen existiert, einem farblosen und einem gelb gefärbten[2]), die zudem auch ein verschiedenes Verhalten gegen den Durchgang des elektrischen Stromes aufweisen.

Des historischen Interesses halber sei erwähnt, dass man[3]) vorher angenommen hatte, im Triphenylchlormethan seien die drei Ringe nicht gleichwertig, sondern in einem derselben befinde sich in Parastellung ein zweiwertiges Kohlenstoffatom, an das sich erst sekundär Chlorwasserstoff anlagern könne. Demgegenüber kam jedoch SCHLENK[4]) auf rein experimentellem Wege (durch schrittweisen Ersatz der Phenyle durch Biphenyl) zu dem Ergebnis, dass alle Ringe, die an das zentrale Kohlenstoffatom gebunden sind, in gleicher Weise an der Färbung der Carbinolsalze beteiligt sind, dass also die erwähnte „chinoide Bindung" keine Rolle spielt. Eine solche „Lösung" ist nichts weiter als ein Spiel mit Bindestrichen gewesen. Eigentlich zutiefst zugrunde liegt ihr die irrige Auffassung des Chinons, die lange Zeit in den Köpfen der Forscher herumgespukt hat und sich noch heute da und dort wiederfindet[5]).

In Wahrheit dürfte sich das Chloratom auch bei der farbigen Modifikation des Triphenylchlormethans am Zentralkohlenstoff angelagert befinden, aber auf der anderen Seite des in Fig. 7 dargestellten Gesamtkomplexes unter Betätigung der hier lokalisierten, sonst im allgemeinen in ihrer gesonderten Wirksamkeit behinderten Flächenmittenvalenz, und alle drei Aryle stimmen in Wirklichkeit in

[1]) WERNER, A., Ber. dtsch. chem. Ges. **39** (1906) 1282. [2]) WALDEN, P., Ber. dtsch. chem. Ges. **35** (1902) 2018. Z. physik. Chem. **43** (1903) 385, 443. GOMBERG, M., Ber. dtsch. chem. Ges. **35** (1902) 2397. BAEYER, A., Ber. dtsch. chem. Ges. **38** (1905) 571. [3]) NORRIS und ANDERS, Amer. chem. J. **25** (1901) 117. KEHRMANN, F. und WENTZEL, F., Ber. dtsch. chem. Ges. **34** (1901) 3818. [4]) SCHLENK, W., Liebigs Ann. Chem. **368** (1909) 297. [5]) BAEYER, A. und VILLIGER, V., Ber. dtsch. chem. Ges. **35** (1902) 3033.

ihrem Bau sowie auch in ihrer Funktion im Molekül völlig überein. Damit kann die Theorie der „chinoiden Gruppen" endgültig aufgegeben werden, die da voraussetzte, dass eine von den drei Phenylgruppen der Farbbase bei der Farbbildung besonders bevorzugt sei. Alle drei Phenyle haben vielmehr primär mit der Entstehung der Farbe gar nichts direkt zu tun. Sie wirken erst sekundär, indem sie durch ihre blosse Anwesenheit bzw. die Art ihrer Gesamtgruppierung die Vorbedingung schaffen für das Aktivwerden der vierten, sonst nicht unmittelbar in die Erscheinung tretenden Flächenmittenvalenz.

Die alten Redensarten von der Teilung der Affinitäten[1]) oder von ihrer gegenseitigen Schwächung[2]) trafen demnach beide bedingt das Richtige, nämlich aus dem Grunde, weil bei Kohlenstoffverbindungen die Entfaltung einer Valenz in voller Stärke beiderseits die gleichzeitige Absättigung einer Eckvalenz und auch einer benachbarten Flächenmittenvalenz zur Voraussetzung hat, Bedingungen, die eben im Triphenylchlormethan aus rein räumlichen Gründen nicht verwirklicht sein können.

Wenn diese Auffassung zutreffend wäre, so müsste eine wichtige Folgerung erfüllt sein. Nach den früheren Ausführungen[3]) sind nämlich aktive Flächenmittenvalenzen den Metallen eigentümlich, wirken also basenbildend. In der Tat besitzt das Triphenylcarbinol $(C_6H_5)_3 \cdot C \cdot OH$ basischen Charakter, und zwar in so hohem Grade, dass das Radikal $(C_6H_5)_3 \cdot C-$ geradezu als zusammengesetztes, einwertiges Metall bezeichnet worden ist[4]). Aus Versuchen von P. Walden[5]) ging hervor, dass das Triphenylcarbinol ein ziemlich guter Elektrolyt ist. Weiterhin konnte A. Hantzsch[6]) durch Leitfähigkeitsbestimmung nachweisen, dass ein echtes Salz, und zwar das vorhin erwähnte gefärbte Produkt, vorliegt, wenn man den Hydroxylrest durch Chlor ersetzt. Der Salzcharakter ist aber daran geknüpft, dass das Chlor an derselben Stelle angehängt ist, die vordem das Hydroxyl einnahm: unter Vermittelung der einzigen, noch freien Mitte des Zentraltetraeders. A. Baeyer[7]) hat für diese ionisierbare Valenz erstmalig die besondere Bezeichnung als „Carboniumvalenz" vorgeschlagen und sie bildlich an Stelle des die Normalvalenz ver-

[1]) Kauffmann, H., Die Valenzlehre. Stuttgart 1911. S. 334 ff. [2]) Werner, A., Ber. dtsch. chem. Ges. **39** (1906) 1278. [3]) Reinicke, R., Ann. Guébhard-Séverine (Neuchâtel) **6** (1930) 143. Sonderdruck vom Verfasser. Z. Kristallogr. (A) **84** (1933) 469. [4]) Baeyer, A., Ber. dtsch. chem. Ges. **35** (1902) 1196; **40** (1907) 3083. [5]) Schmidt, J., Lehrbuch der organischen Chemie. 4. Aufl. Stuttgart 1929. S. 526. [6]) Hantzsch, A., Ber. dtsch. chem. Ges. **54** (1921) 2573; **55** (1922) 2043. [7]) Baeyer, A., Ber. dtsch. chem. Ges. **38** (1905) 573.

körpernden einfachen Bindestriches durch einen Zickzackstrich wiedergegeben:

$$(C_6H_5)_3 : C \sim OH \qquad (C_6H_5)_3 : C \sim Cl.$$

Aus Zweckmässigkeitsgründen dürfte es sich empfehlen, diese Bezeichungsweise für eine irgendwo in Aktion tretende, in einer Flächenmitte lokalisierte Sekundärvalenz — der wir später unter anderem auch beim Stickstoff und Sauerstoff begegnen werden — allgemein beizubehalten.

Dementsprechend ist von dem gefärbten Salz $(C_6H_5)_3 : C \sim Cl$ mit dem Chlor vor dem Zentraltetraeder in Fig. 7 wohl zu unterscheiden der ungefärbte Körper $(C_6H_5)_3 : C - Cl$, in dem das Chlor zwar ebenfalls an das zentrale Kohlenstofftetraeder angeheftet ist, aber unter Betätigung der normalen, vierten Eckvalenz, die in Fig. 7 auf der Rückseite der Gesamtfläche gelegen ist.

Die bisher sogenannten „einfachen" Bindungen haben demnach durchaus keinen wechselnden Affinitätswert, wie noch A. Werner[1]) es meinte, sondern das, was gemeinhin immer unter dieser Bezeichnung angesprochen wurde, setzt sich in Wahrheit zusammen aus dem Ineinandergreifen von je einer durch einen geraden Strich wiederzugebenden Hauptvalenz und einer bildlich durch einen Zickzackstrich darzustellenden Nebenvalenz. Dabei sei gleich vorwegnehmend bemerkt, dass diese letztere durchaus keine besondere Eigentümlichkeit des sonst „valenzchemisch normalsten Atoms" des Kohlenstoffes und eben deswegen abzulehnen ist[2]). Im Grunde ist es genau dieselbe Eigenschaft, die den Stickstoff zum Ammonium[3]) und den Sauerstoff zum Oxonium werden lässt.

Die Gesamtzahl der vom Kohlenstoffatom ausgehenden Valenzkräfte ist demnach acht, und zwar sind die vier normalen oder Hauptvalenzen nach den Tetraederecken hin gerichtet, die vier Nebenvalenzen aber nach den Flächenmitten dieses Tetraeders bzw. nach den Ecken des demselben Würfel einbeschriebenen Gegentetraeders[4]). So gesehen, wäre vielleicht sogar zur Veranschaulichung das Bild des Würfels mit dem einbeschriebenen einen Tetraeder doch dem Tetraeder selber vorzuziehen. Die Hauptsache sind eben die vier polaren, dreizähligen Symmetrieachsen[4]).

Streng folgerichtig müsste natürlich die bisherige sogenannte einfache Bindung im Benzol sowie auch im Äthan, da nach der neuen Auffassung jede Bindung erst

[1]) Werner, A., Ber. dtsch. chem. Ges. **39** (1906) 1278. [2]) Hantzsch, A., Ber. dtsch. chem. Ges. **54** (1921) 2573. [3]) Reinicke, R., Z. Kristallogr. (A) **87** (1934) 417 bis 422. [4]) Reinicke, R., Z. Kristallogr. (A) **84** (1933) 471.

durch das Zusammenspiel beiderseitiger Valenzen zustande kommt, eigentlich folgendermassen geschrieben werden:

$$C \rightleftharpoons C.$$

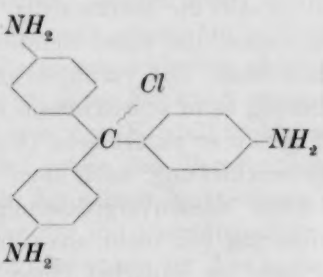
Dennoch dürfte es sich wohl empfehlen, bloss die einfachen Bindestriche beizubehalten und den Zickzackstrich für die wenigen Fälle aufzusparen, in denen eine nicht gewöhnliche Bindungsart in Erscheinung tritt.

Eine Unsumme fleissigster Experimentalarbeit ist geleistet worden in der Hoffnung, es möchte schliesslich doch noch einmal gelingen, an Hand der Fülle des zusammengetragenen Untersuchungsmaterials in das Geheimnis einzudringen, das über der Frage nach der Bedeutung der Auxochrome liegt. Aber wohl nirgends in der ganzen chemischen Forschung offenbart sich so sehr wie gerade hier die Wahrheit jenes rätselvollen Ausspruches des Rembrandt-Deutschen: „Tatsachen sind subaltern" — man muss sie nämlich richtig auszudeuten verstehen!

Baeyer und Villiger[1]) war es gelungen, die an sich verhältnismässig schwache Basizität des Triphenylcarbinols dadurch beträchtlich zu erhöhen, dass sie an die Stelle des Phenyls die Anisylgruppe setzten. Das zeigte sich unter anderem darin, dass das Trianisylcarbinol $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_3 : C - OH$ bereits mit verdünnten Säuren gut kristallisierende, intensiv gefärbte Salze gibt. Beide Autoren betonen schon damals mit vollem Recht, dass hierfür wohl die Eigenschaften des ganzen Komplexes verantwortlich zu machen seien. Man hat dabei allgemein von der Mitwirkung der früher erwähnten „auxochromen" Gruppen gesprochen, ohne sich dabei eigentlich etwas Rechtes denken zu können.

Im *p*-Trichlor- und *p*-Trijod-triphenylcarbinol[2]) erwiesen sich die Halogenatome gleichfalls als solche auxochrome Gruppen.

Für die Grundsubstanz des Fuchsins wurde wiederum ein „enormes Anwachsen der Basizität" festgestellt und dieser Körper ganz richtig so formuliert:



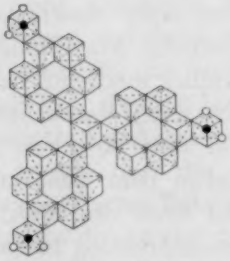


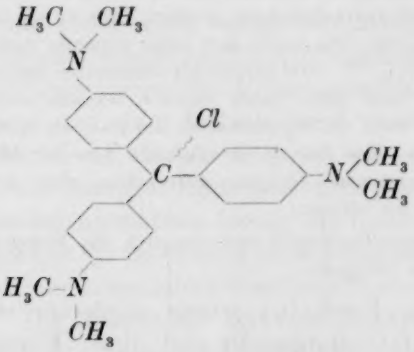
Fig. 8. Parafuchsin.

[1]) Baeyer, A. und Villiger, V., Ber. dtsch. chem. Ges. **35** (1902) 1196.

[2]) Baeyer, A., Ber. dtsch. chem. Ges. **38** (1905) 570.

Fig. 8 stellt das entsprechende Tetraedermodell dar. Das Chlorteilchen ist vor dem Zentralkohlenstoff an diesen angehängt zu denken. Der Wirkungsbereich des Stickstoffatoms ist hier ebenfalls als Tetraeder eingeführt worden, nur mit dem Unterschied, dass bei ihm der im Ammoniak zum Ausdruck kommenden normalen Dreiwertigkeit zufolge bloss drei Ecken (primär) funktionstüchtig sind. Die in den noch freien Ecken angelagerten Wasserstoffatome sind als Leerkreise angelegt, und die funktionsuntüchtige letzte Ecke ist durch einen Vollkreis gekennzeichnet. Die rote Farbe scheint danach durch eine hochsymmetrische Vergrösserung der Fläche des metallähnlichen Komplexes bzw. durch eine Zunahme seiner Masse unter Beibehaltung der Flächengestalt bedingt zu sein.

Diese Vermutungen werden bestätigt durch die mit dem Anhängen weiterer Aussengruppen verbundene Farbvertiefung. Fig. 9 gibt das Molekül des Kristallvioletts wieder:



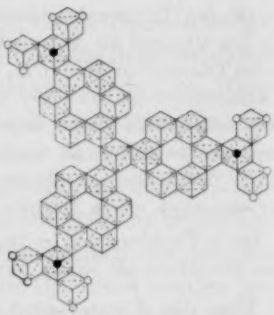


Fig. 9. Kristallviolett.

Erst unter diesem Gesichtspunkt erhält die merkwürdig hochsymmetrische Anordnung der Seitengruppen, die sonst ziemlich unverständlich erscheint, einen wirklichen Sinn. Die vorhin erwähnte, von SCHLENK[1]) beobachtete Farbvertiefung beim schrittweisen Ersatz der drei Phenyle durch Biphenyl ist genau so zu erklären (Fig. 10).

Neben dem Charakter der Farbverschiebung nach dem kurzwelligen Ende des Spektrums hin infolge Massenvergrösserung und Flächenausbreitung hat aber die Einführung von mehr auxochromen Gruppen noch die weitere Wirkung, dass der zunächst bloss selber gefärbte Körper mehr und mehr zum eigentlichen, auf der Faser

[1]) SCHLENK, W., Liebigs Ann. Chem. **368** (1909) 296.

fest haftenden Farbstoff wird. Diese Eigenschaft lässt sich ungezwungen dadurch klar machen, dass die Auxochrome, wie sich erweisen

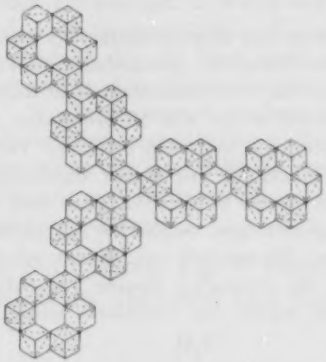


Fig. 10. Tri-biphenyl-methan.

Fig. 11. Typische Nachbarschaftsbeziehung für die Möglichkeit des Wirksamwerdens von Nebenvalenzen als Grundlage für die Farbenentstehung.

wird, keineswegs bloss passiv beteiligt sind, sondern dass sie infolge des Wirksamwerdens von eigenen Nebenvalenzen auch aktiv in das Geschehen eingreifen.

Die eigentlich wesentliche Nachbarschaftsbeziehung in den Fig. 7 bis 10 ist in Fig. 11 nochmals besonders dargestellt. Um das Zentraltetraeder sind vollkommen symmetrisch die Anfangsglieder jedes der drei angehängten Sechskohlenstoffringe gelagert. Genau die gleiche Anordnung gilt aber auch für den Fuchsingrundstoff in Fig. 8 bezüglich des jeder der drei Aminogruppen unmittelbar benachbarten Kohlenstofftetraeders, und gar in Fig. 9 erscheint jedes Stickstofftetraeder selber als Zentraltetraeder im Sinne der Fig. 11. Es ist daher gar nicht einzusehen, warum diese neuen Zentren nicht gleichfalls Nebenvalenzen nach aussen hin in Tätigkeit treten lassen und damit weitere Anheftungsmöglichkeiten abgeben sollten. Gerade für das Stickstoffatom ist diese Funktion um so wahrscheinlicher, als sich beispielsweise aus den Kristallstrukturen des Hexamethylentetramins (Urotropins) sowie des Bornitrids unmittelbar ergibt, dass das Aktivwerden der primär funktionsuntüchtig gewesenen vierten Ecke ebenso wie das der ihr gegenüberliegenden Flächenmitte direkt von den drei Stickstoffvalenzen im Ammoniak zu den fünf im Ammonium überleitet[1]).

[1]) Reinicke, R., Z. Kristallogr. (A) 87 (1934) 417 bis 422.

Eine unmittelbare Bestätigung für die Richtigkeit dieses Analogieschlusses liegt auf dem Gebiete der Farbenchemie in den Befunden beim Triphenylamin vor.

Die ersten Parallelversuche sind bereits von BAEYER angestellt worden[1]). Er fand allerdings, dass der Stickstoff seine Fähigkeit, Ammoniumverbindungen zu bilden, völlig einbüsse, wenn im Ammoniak alle drei Wasserstoffatome durch Phenyl ersetzt werden, da sich das Triphenylamin weder mit Mineralsäuren noch mit Pikrinsäure verbindet. Seltsamerweise beruhigte man sich bei dieser Feststellung, und es mussten erst zwei Jahrzehnte vergehen, ehe hier wieder angeknüpft wurde. Das taten E. WEITZ und seine Mitarbeiter[2]). Sie ermittelten, dass doch noch ein, wenn auch kleiner, Rest von Salzbildungsvermögen vorhanden sei, indem sich in Tetrachlorkohlenstofflösung bei gänzlicher Abwesenheit von Wasser mit Perchlorsäure, die nach K. A. HOFMANN[3]) selbst die winzigsten Spuren von Salzbildungsvermögen an einer Verbindung erkennbar macht, ein Perchlorat bildet, das aber durch Wasser sofort zerstört wird.

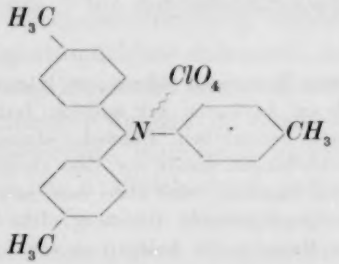
Triphenylamin wird ohne weiteres durch das Modell (Fig. 7) wiedergegeben, wenn das im Zentrum befindliche bisherige Kohlenstofftetraeder als Repräsentant des Stickstoffes gedeutet wird. Da das Stickstofftetraeder nach den früheren Ausführungen (S. 170) primär bloss drei starke Eckvalenzen besitzt, so muss sinngemäss geschlossen werden, dass in Fig. 7 die als zunächst „funktionsuntüchtig" bezeichnete Ecke nach hinten zu gelegen, die übliche Markierung durch einen kleinen Schwarzkreis also ohnehin nicht direkt sichtbar ist. Nun könnte es den Anschein erwecken, als ob diese ursprünglich funktionell ausfallende Ecke im Verein mit der ihr gegenüberliegenden Flächenmitte bei der erwähnten Salzbildung mobilisiert werde. Wenn aber im Triphenylmethan sogar die ihr räumlich entsprechende, primär voll funktionstüchtige Ecke des Zentralkohlenstofftetraeders, wie sich zeigte, vermöge ihrer versteckten Lage inmitten einer verhältnismässig grossen Fläche in ihrer Wirkung nach aussen hin erheblich abgeschwächt angenommen werden muss, so leuchtet unmittelbar ein, dass ihr Aktivwerden im Triphenylamin unter den gleichen Begleitumständen wenig glaubhaft ist. Das erwähnte Perchlorat dürfte vielmehr, gerade weil es im Gegensatz zu sonstigen Erfahrungen bei Ammoniumsalzen durch Wasser sofort gespalten wird, in Wahrheit bloss ein durch einseitige Anlagerung eines ganzen Perchlorsäuremoleküls entstandenes einfaches Additionsprodukt analog etwa den

[1]) BAEYER, A., Ber. dtsch. chem. Ges. **38** (1905) 583. [2]) WEITZ, E., Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 2309. [3]) HOFMANN, K. A., Ber. dtsch. chem. Ges. **43** (1910) 1080.

später zu behandelnden losen Molekülverbindungen des Triphenylmethans mit Benzol oder Anilin sein.

In der Tat konnten E. Weitz und Mitarbeiter wenig später einwandfrei beweisen, dass die Gruppe $(C_6H_5)_3 : N-$ als Ganzes bereits ein ammoniumähnliches Radikal vorstellt, das mit Säureresten echte, intensiv gefärbte Salze bilden kann, die sogenannten Triarylaminiumsalze von der allgemeinen Zusammensetzung $(Ar_3N) \sim X$. In genauester Analogie zum Kohlenstoff erwies es sich, dass das stickstoffzentrierte, metallähnliche Radikal wirksamer hervortritt, wenn eine Flächenvergrösserung des Moleküls vorgenommen wird: am beständigsten und deshalb für die weitere Untersuchung besonders geeignet war nämlich das Tri-*p*-tolyl-aminium-perchlorat[1]).

Es wird durch Fig. 8 wiedergegeben, wenn man den Zentralkohlenstoff als -stickstoff und umgekehrt die äusseren Aminogruppen



als Methyle deutet. Danach hat es den Anschein, als ob die hierbei in Aktion tretende, die Fläche mit den drei schon primär funktionstüchtigen Ecken des Stickstofftetraeders zentrierende Zusatzvalenz leichter und eher mobilisiert werden kann als die ihr gegenüber gelegene Ecke. Vielleicht ist es erlaubt, hieraus einen Analogieschluss zu ziehen in bezug auf die entsprechenden Verhältnisse beim Carbonium sowie schliesslich auch beim Ammonium selber. Somit würde zu den primär allein wirksamen drei Ammoniakecken sekundär zuerst die dazwischen postierte Metallvalenz, die Aminiumvalenz von Weitz, hinzutreten, und als letztes endlich könnte unter besonderen Umständen die vierte Eckvalenz, die eigentliche Ammoniumvalenz, ausgelöst werden.

Genau dieselbe Nachbarschaftsbeziehung wie in Fig. 11 besteht aber auch im Naphthalin, im Anthracen usw., ja schliesslich beim einfachen Benzolring selber, sobald die Wasserstoffe durch andere Atome oder Atomgruppen ersetzt werden. In diesem Sinne müsste,

[1]) Weitz, E., Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927) 545.

wenn die im vorstehenden entwickelten Vorstellungen richtig wären, auch das Benzol farbig sein. Das ist nun in der Tat der Fall, wenn man den Begriff der Farbigkeit allgemeiner fasst, als es im gewöhnlichen Sprachgebrauch üblich und leider bei der grossen Mehrzahl der aufgeführten Literaturbeispiele geschehen ist.

5. Physikalisches.

Wird die unmittelbar wahrnehmbare Farbe durch das Auftreten von Absorption im sichtbaren Teile des Spektrums hervorgerufen, so kann man in übertragener Bedeutung auch Absorption im Ultrarot sowie im Ultraviolett als Farbe im weiteren Sinne ansprechen. Das dem Auge als farblos erscheinende Benzol weist wirklich nicht bloss im Ultrarot Absorptionsbanden auf[1]), sondern auch im Ultraviolett[2]).

Die letzten und besten Messungen rühren von HARTLEY[3]) und PAUER[4]) her. Es ist nun grundsätzlich auf zweifache Art möglich, farbige Benzolabkömmlinge im engeren Sinne des Wortes herzustellen. Entweder nimmt man mit der Ausgangssubstanz chemische Umwandlungen derart vor, dass ehemalige Ultraviolettbanden ins sichtbare Gebiet hinein wandern, oder aber, man sorgt für eine Verschiebung der Ultrarotbanden in entgegengesetzter Richtung. Das erste geschieht dadurch, dass man die molekulare Masse durch Anlagerung von bisher sogenannten auxochromen Gruppen vergrössert, wie das vorhin wiederholt erwähnt wurde. Damit ist automatisch eine Vergrösserung der Wellenlänge verbunden, weil, ganz allgemein gesprochen, mehr Energie zur Erzielung des Mitschwingens verbraucht wird. Es ist dies eine einfache Folge davon, dass die Absorption eben sicherlich ein Resonanzphänomen ist. Bereits BUNSEN[5]) hat seinerzeit durch vergleichende Untersuchungen festgestellt, „dass sämtliche Streifengruppen . . . in der Ordnung der wachsenden Atomgewichte (vom violetten) nach dem roten Ende des Spektrums hin verschoben werden". SCHÜTZE[6]) formulierte auf Grund seiner (übrigens nicht spektroskopischen) Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Absorption und Farbe den Satz: „Die einfachsten Farbstoffe (die nur Violett und Blauviolett absorbieren) sind grünlichgelb bis gelb; mit zunehmendem Molekulargewicht geht die Farbe im allgemeinen (stufenweise) in Orange, Rot, Rotviolett, Violett, Blauviolett, Blau, Blaugrün usw. über." Und GRAEBE[7]) fand, dass vorhandene Absorptionsstreifen mit wachsender Kohlenstoffzahl ausnahmslos in der Richtung vom Violett nach dem Rot wandern.

---

[1]) SCHAEFER, CL. und MATOSSI, F., Das ultrarote Spektrum. Berlin 1930. S. 271 bis 272. [2]) KAYSER, H., Handbuch der Spektroskopie. Bd. 3. Leipzig 1905, u. a. S. 157, 167, 176, 193, 240, 264, 313, 483. [3]) HARTLEY, W. N., Trans. Chem. Soc. **73** (1898) 695 bis 697. [4]) PAUER, J., Wied. Ann. **61** (1897) 363 bis 379. [5]) BUNSEN, R., Pogg. Ann. **128** (1866) 100. [6]) SCHÜTZE, M., Z. physik. Chem. **9** (1892) 109 bis 136. [7]) GRAEBE, C., Z. physik. Chem. **10** (1892) 673 bis 698.

Im Benzolring selber aber, bzw. in der Eigenart der ihm verwirklichten Atomverkettung, ist bereits die wesentliche Ursache der Farbe begründet. Das geht auch schon daraus hervor, dass das ganze gewaltige Heer der Farbstoffe zum grössten Teil vom Benzolring abstammt und dass es nur verschwindend wenige organische farbige Stoffe gibt, bei denen das nicht der Fall ist.

Bereits ZSIGMONDY[1]) hat darauf hingewiesen, „dass man beim Studium der organischen Färbestoffe erkannt hat, dass die Elemente, aus denen eine Verbindung besteht, nur in geringem Masse dafür bestimmend sind, ob die Verbindung Lichtstrahlen absorbiert oder nicht, in viel höherem Grade dagegen die Art der Atomverkettung."

Es ist schon wiederholt erwähnt worden, dass dem in Analogie zum Graphitgitter in Tetraederdarstellung veranschaulichten Benzolring die besondere Eigentümlichkeit zukommt, dass alle Kohlenstoffatome in derselben Ebene liegen und dass senkrecht zu dieser Molekülebene sonst im allgemeinen weniger in Erscheinung tretende, weil schwächere Nebenvalenzkräfte beiderseits wirksam werden können, wobei sich ihre parallelen Kraftrichtungen gegenseitig unterstützen. Hinzu kommt die gleichfalls in der Molekülform begründete Möglichkeit der Massen- bzw. Flächen- bzw. Trägheitsmomentvergrösserung. Drittens endlich spielt auch noch der verhältnismässig kleine Abstand zwischen den einzelnen Bausteinen eine ausschlaggebende Rolle, der seinerseits wiederum durch die geringe Stärke der überhaupt auftretenden Kräfte bedingt ist.

Vor allem die neueren Untersuchungen über den RAMAN-Effekt haben bewiesen, dass der geringe Atomabstand ein sehr wesentlicher Faktor ist. Bei KOHLRAUSCH[1]) heisst es: „Die engere Lagerung der Moleküle . . . macht sich durch eine Verlangsamung der Schwingung bemerkbar, so wie wenn dadurch die Masse der schwingenden Teile vergrössert würde. . . . Rotverschiebung der Molekülfrequenz bei zunehmender Dichte der Packung der Moleküle." Und S. 129 bis 130 wird ausdrücklich ausgesprochen: „Je näher sich die Moleküle kommen, um so stärker belasten sie sich gegenseitig bei der Schwingung."

Beim Graphit schliesslich muss man in Übereinstimmung mit seiner röntgenometrisch festgestellten Struktur zu dem Ergebnis kommen, dass die Massen- bzw. Flächenvergrösserung derartige Ausmasse angenommen hat — die einzelnen Riesenschichten hängen ja in sich zusammen —, dass sämtliche darauf fallende Lichtwellen ab-

[1]) ZSIGMONDY, R., Wied. Ann. **57** (1896) 639 bis 645. [2]) KOHLRAUSCH, K. W. F., Der SMEKAL-RAMAN-Effekt. Berlin 1931. S. 128.

sorbiert werden. In diesem Sinne ist also auch das Schwarz zu den Farben zu zählen.

Wie sehr man bezüglich der Auslegung der Spektren doch noch im Dunkeln tappt, beweist die Tatsache, dass nicht einmal die befriedigende Deutung des doch sicherlich verhältnismässig einfach gebauten Methanspektrums gelungen ist[1]). Auch die quantenmässige Behandlung hat die beobachtete Feinstruktur nicht zu entwirren vermocht[2]). Als Ausweg hat V. GUILLEMIN[3]) den für den Chemiker völlig unannehmbaren Vorschlag gemacht, die altbewährte Tetraederstruktur des Kohlenstoffes preiszugeben und dem Methanmolekül die Gestalt einer Pyramide mit dem Kohlenstoff an der Spitze zuzuschreiben. Bekanntlich hatte man auch aus der eine Zeitlang falsch gedeuteten Symmetrie des Pentaerythrits diesen Schluss ziehen zu sollen geglaubt[4]). Demgegenüber hat jedoch W. HÜCKEL[5]) mit vollem Recht darauf hingewiesen, dass eine solche Annahme zwangläufig zum Verzicht auf jede Kausalerklärung überhaupt führen müsse. Heute glaubt kein Mensch mehr im Ernst an das pyramidale Kohlenstoffatom! Aber auch KOHLRAUSCH[6]) muss unumwunden zugeben, dass der RAMAN-Effekt bisher keinen wesentlichen Beitrag zur Klärung des Problems geliefert hat.

Neuerdings will der Amerikaner MOORE[7]) die Ursache für die von den theoretischen Vorstellungen abweichende Struktur der Methanbanden in der Existenz mehrerer Modifikationen dieses Gases sehen. Wem käme dabei nicht das in den Fig. 3 und 4 dargestellte Modell für den Wirkungsbereich des Kohlenstoffatoms in den Sinn, bei dem neben der normalen Anlagerungsmöglichkeit der vier Wasserstoffe in den Ecken auch noch der weitere Fall offen steht, dass die Wasserstoffe sich wenigstens intermediär in den Flächenmitten des Tetraeders anheften können? Tatsächlich steht ja der Kohlenstoff im periodischen System auf der Grenze zwischen Metallen und Nichtmetallen und würde sich demnach im ersten Falle als vierwertiges Nichtmetall, im zweiten hingegen als vierwertiges Metall betätigen.

Übrigens würde es sich bei dieser Vorstellung um zwei Tetraeder mit dem Kantenverhältnis 1:3 handeln. Über die modellmässige Unterscheidung von Metallen und Nichtmetallen vergleiche man R. REINICKE[8]).

---

[1]) SCHAEFER, CL. und MATOSSI, F., Das ultrarote Spektrum. Berlin 1930. S. 262. [2]) ELERT, W., Z. Physik **51** (1928) 6. [3]) GUILLEMIN, V., Ann. Physik **81** (1926) 173. [4]) WEISSENBERG, K. und MARK, H., Z. Physik **17** (1923) 301. Z. Kristallogr. **65** (1927) 499. REIS, A., Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 1543. WESTENBRINK, H. G. K. und VAN MELLE, F. A., Z. Kristallogr. **164** (1926) 548. EBERT, L., EISENSCHITZ, R. und v. HARTEL, H., Naturwiss. **15** (1927) 669. Z. physik. Chem. (B) **1** (1928) 94. [5]) HÜCKEL, W., Z. physik. Chem. (B) **2** (1929) 451. [6]) KOHLRAUSCH, K. W. F., loc. cit., S. 214. [7]) MOORE, J. K., Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. **14** (1928) 166. [8]) REINICKE, R., Ann. Guébhard-Séverine (Neuchâtel) **6** (1930) 143. Z. Kristallogr. (A) **84** (1933) 469.

Überraschenderweise hatte sich nämlich herausgestellt, dass sämtliche hochsymmetrischen Bautypen des kubischen Kristallsystems im Grunde bloss Sonderfälle des allumfassenden Diamanttyps sind insofern, als bei ihnen gewisse Zwischenstufen der bei jenem regelmässig aufeinanderfolgenden Koordinationssphären fehlen[1]). Dabei musste zwangläufig der Gedanke auftauchen, dass der tetraedrische Wirkungsbereich ein typisches Bauelement der sämtlichen Atome sein möchte, und dass die tiefere Ursache für den Ausfall mancher Zwischenstufen die in diesem Falle unregelmässige Kräfteverteilung sei.

6. Molekülverbindungen.

Aus der Tatsache, dass die Hydride der Nichtmetalle wesentlich beständiger sind als die der Metalle, muss geschlossen werden, dass im Atom die stärksten Valenzen gegen Wasserstoff offenbar an den Aussenecken der Modelltetraeder lokalisiert sind.

In Fig. 7 liegt aber die vierte Strichvalenz des Zentralkohlenstoffes in eine Fläche eingebettet, und so wird es verständlich, dass sie, obwohl sie an sich ursprünglich eine starke Eckvalenz war, schon allein durch die ihr aufgezwungene Lage in ihrer Wirkung nach aussen hin noch weiter abgeschwächt erscheint[2]).

Mit einer derartigen Schwächung bringt man nun bereits seit längerer Zeit die Fähigkeit des Triphenylmethans und seiner Abkömmlinge in Zusammenhang, leicht Additionsverbindungen lockerer Art eingehen zu können, wie z. B.:

$$(C_6H_5)_3 : C \cdot H - C_6H_6{}^{3})$$
$$(C_6H_5)_3 : C \cdot H - C_6H_5 \cdot NH_2{}^{4}).$$

Die übliche Begründung, dass hierfür der ungesättigte Zustand des Wasserstoffes am Zentralkohlenstoff die Ursache sei, hat jedoch nicht viel für sich. Wesentlich näher liegt eine andere, in allen Einzelheiten anschauliche Erklärung. In Fig. 7 wendet das Zentraltetraeder dem Beschauer eine frontal gelegene Fläche zu. Die drei unmittelbar angehängten ersten Ringglieder aber entsenden je eine Ecke nach vorn, wie die Sonderfigur 11 noch einmal mit grösster Deutlichkeit erkennen lässt. Damit wird bezüglich dieser drei Ecken genau dieselbe gegenseitige Lage geschaffen, die nach Fig. 6 im Benzol (ebenso wie auch im Aminobenzol) selber vorliegt, und es drängt sich förmlich die Vorstellung auf, dass keineswegs das Zentralatom im Triphenyl-

[1]) Reinicke, R., Z. Kristallogr. **78** (1931) 361. [2]) Werner, A., Ber. dtsch. chem. Ges. **39** (1906) 1282. [3]) Anschütz, R., Liebigs Ann. Chem. **235** (1886) 209. [4]) Werner, A., Ber. dtsch. chem. Ges. **39** (1906) 1284.

methan es sein dürfte, welches vermöge seines „abgeschwächten" Wasserstoffanhängsels die leicht wieder abspaltbare Anlagerung des Benzol- bzw. Anilinmodells vermittelt. Mit allergrösster Wahrscheinlichkeit treten vielmehr auch in diesen Fällen die beiderseitigen Nebenvalenzen in Aktion, zumal sich deren Konstellation räumlich gegenseitig ergänzt. Dieser Schluss wird besonders nahe gelegt wieder in Analogie zu der Graphit- und Bornitridstruktur[1]), wenn man nicht nur, wie in Fig. 5, eine einzelne Schicht, sondern das Gesamtbild der Fig. 1 durch Tetraeder veranschaulicht. Dabei stellt sich nämlich heraus, dass die Schichten untereinander immer in der Weise zusammengehalten werden, dass jeweils eine Ecke und eine Flächenmitte einander konjugiert sind. Damit erscheint die Graphitstruktur geradezu als der Urtyp solcher Molekülverbindungen. Hierauf dürfte es wohl auch zurückzuführen sein, dass das in Benzol leicht lösliche Triphenylmethan sich aus der Lösung unter Mitnahme eines Moleküls Kristallbenzol ausscheidet.

„Wie kein anderer Körper der organischen Chemie, vermag das (für sich existenzfähige) Triphenylmethyl nach den eingehenden Untersuchungen von Gomberg und Cone[2]) mit Vertretern fast sämtlicher Körperklassen, mit Äthern, Estern, Ketonen, Nitrilen, aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, mit Chloroform und Schwefelkohlenstoff lockere Additionsprodukte zu bilden, welche, wie das freie Triphenylmethyl, in festem, kristallisiertem Zustande farblos, in Lösungen dagegen immer gelb gefärbt sind . . ."[3]) Besonders auffällig sei die grosse Haftfestigkeit. An Hand des vorliegenden experimentellen Materials wird bereits ganz richtig der Schluss gezogen, dass es sich hierbei um eine Betätigung von Nebenvalenzen handeln dürfte. Bisher fehlte aber jede plausible Vorstellung über den zugrunde liegenden Mechanismus. Das Modell Fig. 7 gibt mit seinen beiden gegensätzlichen Flächenreliefs endlich die Möglichkeit, auch diese Dinge kausal zu erfassen.

7. Nutzanwendung auf andere gefärbte Körper.

Angeblich dreiwertigen Kohlenstoff sollen nach der althergebrachten Vorstellung auch die von Schlenk und seinen Mitarbei-

[1]) Reinicke, R., Ann. Guébhard-Séverine **7** (1931) 177ff. [2]) Gomberg, M., Ber. dtsch. chem. Ges. **34** (1901) 2727; **35** (1902) 1825. Gomberg, M. und Cone, Ber. dtsch. chem. Ges. **38** (1905) 1333, 2447. [3]) Schmidlin, J., Das Triphenylmethyl. Stuttgart 1914. S. 75.

tern[1]) erschlossenen Metallketyle enthalten. In Wahrheit liegt jedoch wiederum bloss ein Spezialfall der im vorstehenden geschilderten allgemeinen Beziehungen vor. Wieder wurde — aus den uns nun schon bekannten Gründen — im Interesse der grösseren Beständigkeit und der dadurch bedingten besseren Kristallisationsfähigkeit nicht mit dem einfachsten Gliede der Reihe, dem Benzophenon

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$$

gearbeitet, sondern mit dem Di-biphenyl-keton

$$(C_6H_5 \cdot C_6H_4) \cdot \underset{\underset{O}{\|}}{C} \cdot (C_6H_4 \cdot C_6H_5),$$

das in ätherischer Lösung bei vollkommenem Luftabschluss sowie in Abwesenheit von jeder Spur Wasser unter Dunkelgrünblaufärbung ein Atom Natrium pro Molekül addiert. Auch hierfür gilt uneingeschränkt Fig. 10 mit dem einzigen Unterschied, dass einer von den drei am Zentralkohlenstoff hängenden Doppelringen durch ein einfaches Sauerstofftetraeder ersetzt ist. Das Natrium sitzt also am Zentralkohlenstoff und nicht, wie man bisher immer annahm, am Sauerstoff, und die Verbindung wäre zutreffender so zu formulieren:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C_6H_4 \\ C_6H_5 \cdot C_6H_4 \end{matrix}\right\rangle \underset{\underset{Na}{|}}{C} = O.$$

Bereits früher als die Metallketyle kannte man die gleichfalls durch Farbcharakter ausgezeichneten Additionsprodukte des Chinons. Das letztere erinnert insofern rein formal sehr stark an die Metallketyle, als es die für jene typische Carbonylgruppe sogar zweimal enthält. Gerade das Chinon und seine Abkömmlinge haben in den Köpfen der Forscher unendlich viel Verwirrung angerichtet und ihre experimentellen Arbeiten vielfach wegen Zugrundelegung einer unzutreffenden Arbeitshypothese in gänzlich falsche Bahnen gelenkt.

Chinone sind bekanntlich Verbindungen, die sich vom Benzol in der Weise ableiten, dass an die Stelle von zwei Wasserstoffatomen ebensoviele Sauerstoffatome getreten sind. Theoretisch möglich sind

[1]) Schlenk, W. und Weickel, T., Ber. dtsch. chem. Ges. **44** (1911) 1183. Schlenk, W. und Thal, A., Ber. dtsch. chem. Ges. **46** (1913) 2840.

natürlich *o*-, *m*- sowie *p*-Chinone. Die folgenden grundsätzlichen Erörterungen mögen ausschliesslich an das *p*-Chinon angeschlossen

werden, den charakteristischen Vertreter dieser ganzen Verbindungsklasse, der ihr seinerzeit den Gattungsnamen gegeben hat und der in der Farbenchemie immer und immer wieder zur „Erklärung" des Verhaltens der übrigen gefärbten Stoffe herangezogen worden ist.

Den Ausgangspunkt dieser falschen Vorstellungen bildete das Phenochinon, das tieffarbige Additionsprodukt von 1 Molekül *p*-Chinon und 2 Molekülen Phenol. Es ist von WICHELHAUS[1]) entdeckt, jedoch falsch gedeutet worden. Auch GRAEBE[2]) hatte geglaubt, bei derartigen, später wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit als einfache Additionsprodukte erkannten Verbindungen mehrere Sauerstoffatome valenzmässig aneinanderkoppeln zu sollen. Die richtige Deutung des Phenochinons als Molekülverbindung rührt von HESSE her[3]), der weiterhin feststellte, dass die Mengenverhältnisse der Komponenten in dem Sinne von der Wertigkeit der Phenole abhängen, dass auf ein Chinonsauerstoffatom stets ein Phenylhydroxyl in Reaktion tritt. 1 Molekül Chinon addiert also 2 Moleküle 1-wertigen, aber nur 1 Molekül 2-wertigen Phenols. Das Phenochinon führt er als Beispiel für den ersten Fall an, das bereits 1844 von WÖHLER[4]) entdeckte und als „grünes Hydrochinon" beschriebene, später umbenannte Chinhydron als typischen Vertreter für Fall 2. Konstitutionsformeln für die beiden Anlagerungsprodukte stellte HESSE jedoch nicht auf.

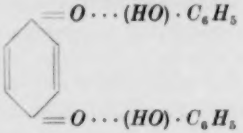
TH. POSNER[5]) ging dann daran, unter Zugrundelegung der THIELEschen Hypothese der Partialvalenzen[6]) diese Additionsreaktionen einheitlich zu erklären. Er meinte (S. 93), die Anlagerung finde an die Sauerstoffe des Chinons statt unter Aufhebung der hier vorhanden gewesenen Doppelbindungen, und für die andere Komponente nahm er (S. 107) an, dass diese ihren leicht beweglichen Wasserstoff an den Sauerstoff des Chinons abgebe, während „der Rest an das andere Ende des konjugierten Systems tritt". MEYER[7]) legt diese Äusserung dahin aus, dass der Phenolrest auch an die Partialvalenzen der Kohlenstoffatome des Kernes angelagert werde.

---

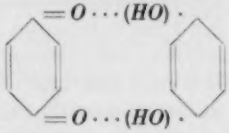
[1]) WICHELHAUS, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **5** (1872) 248, 846. [2]) GRAEBE, C., Liebigs Ann. Chem. **146** (1868) 36. [3]) HESSE, O., Liebigs Ann. Chem. **200** (1880) 249. [4]) WÖHLER, F., Liebigs Ann. Chem. **51** (1844) 152. [5]) POSNER, TH., Liebigs Ann. Chem. **336** (1904) 85. [6]) THIELE, J., Liebigs Ann. Chem. **306** (1899) 87, 132. [7]) MEYER, K. H., Ber. dtsch. chem. Ges. **42** (1909) 1150.

Im Grunde nur wenig verschieden hiervon ist die Deutung der Farbe durch WILLSTÄTTER und PICCARD[1]) dahingehend, dass die Chinone ihre starke Restaffinität hauptsächlich in den beiden Sauerstoffatomen betätigen und dass auch die Phenole in den Hydroxylgruppen Teilaffinitäten bekunden. Dementsprechend formulieren die beiden Autoren die Grundtypen (S. 1464) so:

Phenochinone



Chinhydrone



Eine Beteiligung der Kohlenstoffatome sehen also auch WILLSTÄTTER und sein Mitarbeiter nicht vor.

MEYER[2]) kam insofern präparativ einen Schritt weiter, als es ihm gelang, zahlreiche Körper zu isolieren, die bloss ein Molekül eines 1-wertigen Phenols auf ein Molekül Chinon enthalten. Damit war im Grunde die seit O. HESSE[3]) überragende Rolle des Sauerstoffes beseitigt. Dennoch konnte sich auch MEYER nicht dazu entschliessen, den Ringkohlenstoff endlich in seine Rechte einzusetzen, sondern wich einer Entscheidung aus mit der Erklärung, „dass wir es hier mit lockeren Additionsverbindungen zu tun haben, deren Bestandteile durch Partialvalenzen in nicht genau zu formulierender Weise miteinander verknüpft sind". Wie wenig er von der altüberlieferten Vorstellung loskommen konnte, beweist S. 1150 die ausdrückliche Angabe, dass „eine Anlagerung an die tertiären Kohlenstoffatome des mittleren Kernes sehr unwahrscheinlich" sei, sowie etwas später (S. 1151) die Bemerkung, dass „die Addition vermutlich am Sauerstoff stattfindet". Dabei steht er demnach keineswegs im Gegensatz zu POSNER[4]), wie er selber meint.

Dass indessen der Sauerstoff zum mindesten bei der benzoiden Komponente für die Verknüpfung der Partner untereinander gar nicht in Frage kommen kann, zeigte HAAKH[5]) durch den Nachweis, dass eine Reihe von aromatischen Kohlenwasserstoffen (wie Naphthalin, Anthracen, Stilben, Fluoren usw.) mit Chinonderivaten (z. B. Chloranil) mehr oder weniger tieffarbige Schmelzen gibt, aus denen sich allerdings keine einheitlichen Additionsprodukte isolieren liessen.

PFEIFFER[6]) knüpfte hieran an und erhielt in vollkommener Analogie zu dem ebenfalls rot gefärbten Phenochinon

$$C_6H_4O_2,\ 2\ C_6H_5\cdot OH$$

durchsichtige, leuchtend rote Täfelchen in prächtig kristallisierter Form aus Chloranil und Durol:

$$C_6Cl_4O_2,\ 2\ C_6H_2(CH_3)_4,$$

einen Körper, der gegenüber Lösungsmitteln nach seiner Angabe eine „überraschend grosse Stabilität" besitzt. Wiederum ist bemerkenswerterweise das günstige Er-

---

[1]) WILLSTÄTTER, R. und PICCARD, R., Ber. dtsch. chem. Ges. **41** (1908) 1463. [2]) MEYER, K. H., Ber. dtsch. chem. Ges. **42** (1909) 1149. [3]) HESSE, O., Liebigs Ann. Chem. **200** (1880) 249. [4]) POSNER, TH., Liebigs Ann. Chem. **336** (1904) 85. [5]) HAAKH, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **42** (1909) 4594. [6]) PFEIFFER, P., Liebigs Ann. Chem. **404** (1914) 6.

gebnis durch die früher erwähnte Massen- bzw. Flächenvergrösserung der beiderseitigen Komponenten erzielt worden — ein unzweideutiger Hinweis auf das tatsächliche Bestehen engster Beziehungen zu den Triphenylmethan-Farbstoffen, allerdings nicht in der bis dahin vermuteten Richtung, sondern ganz im Gegenteil im Sinne einer Zurückführbarkeit der Chinhydrone auf jene!

Einen gleich beständigen und dem anderen zum Verwechseln ähnlichen Durolkörper konnte PFEIFFER isolieren, wenn er das Chlor durch Brom ersetzte. Damit war in der Tat definitiv bewiesen, dass der Hydroxylsauerstoff keineswegs die vorher stets angenommene Vermittlerrolle spielt. Andererseits hebt PFEIFFER (S. 8) jedoch ausdrücklich hervor, dass „im chinoiden Bestandteil jedenfalls die Carbonylsauerstoffatome als Bindungsstellen anzusehen sind", und begründet diese Ansicht mit deren typisch ungesättigtem Charakter. Immer und immer wieder spuken also die in der Einleitung erwähnten chromophoren Gruppen herum und hindern jeglichen Fortschritt in der Erkenntnis des wahren Sachverhaltes!

Die Nebenvalenzen der anderen Komponente verlegt PFEIFFER hingegen endlich ganz richtig in deren ungesättigte Kohlenstoffatome, denn Chloranil gibt beispielsweise mit Hexamethylbenzol ein gut kristallisiertes, violettbraunes Chinhydron

$$C_6Cl_4O_2,\ C_6(CH_3)_6.$$

Damit hat er wenigstens an dem einen Partner die reine, „typisch auxochrome Wirkung" durch Einführung von Hydroxyl-, Amino- und Methoxylgruppen, die selber an der Bindung der Komponenten nur unmassgeblich beteiligt sind und deren Bedeutung in erster Linie in der Massen- bzw. Flächenvergrösserung zu erblicken ist, klar erkannt.

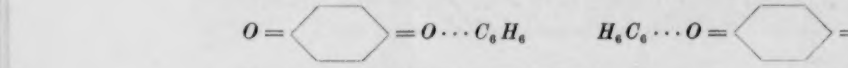
3 Jahre später bringt PFEIFFER[1]) noch weiteres experimentelles Material zur Bestätigung seiner Ansichten bei, so (S. 258) die orangegelben Tafeln aus Durol und Dichlorchinon

$$C_6H_2Cl_2O_2,\ 2\ C_6H_2(CH_3)_4$$

sowie die folgenden, fein abgestuften Verbindungen des Hexamethylbenzols:

$C_6Cl_4O_2,\ C_6(CH_3)_6$	violettbraune Nadeln,
$C_6H_2Cl_2O_2,\ C_6(CH_3)_6$	hellrote Kristalle,
$C_6H_3ClO_2,\ C_6(CH_3)_6$	orangefarbene Nadeln.

Aber in der chinoiden Komponente glaubt er (S. 259) noch immer in Übereinstimmung mit allen seinen Vorgängern die Carbonylsauerstoffatome als Bindestellen ansprechen zu sollen, hauptsächlich deshalb, weil nach seinen eigenen früheren Ergebnissen[2]) die Sauerstoffatome der Ketone einen ausgeprägt ungesättigten Charakter besitzen. Dementsprechend schreibt er die beiderseitigen Grundstoffe, auf die sich alles zurückführen lässt, folgendermassen nebeneinander:

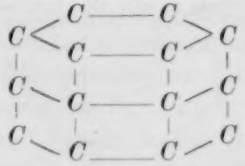


In einem Vorurteil dürfte er befangen sein, wenn er es (S. 259) als „eigenartige Tatsache" bezeichnet, dass die benzoide Komponente der Chinhydrone trotz des

[1]) PFEIFFER, P., Liebigs Ann. Chem. **412** (1917) 253. [2]) PFEIFFER, P., Liebigs Ann. Chem. **383** (1911) 92.

Vorhandenseins zahlreicher ungesättigter Kohlenstoffatome nur eine einzige Nebenvalenz betätigt, worauf er früher[1]) schon einmal ausdrücklich hingewiesen hatte.

Es ist nämlich gar nicht einzusehen, warum zwar die chinoide Komponente immer ausführlich als Sechsring geschrieben worden ist, die andere aber nicht. Wäre man hier konsequent geblieben, so hätte unbedingt schon viel früher die Vermutung aufdämmern müssen, dass im Chinhydron vielleicht einfach drei Sechsringe übereinander gelagert sein möchten mit dem Chinonring zwischen den beiden anderen. Dann fällt die bisherige Künstelei ganz von selber fort, und man braucht gar nicht erst zur Tetraedervorstellung überzugehen, um einzusehen, dass keineswegs die beiden Sauerstoffatome der mittleren Schicht allein die gegenseitige Verkettung besorgen, sondern dass schon aus rein räumlichen Gründen die Kohlenstoffatome zum mindesten mitwirken dürften. Dieser Schluss stellt sich zwangläufig ein, wenn man zur Veranschaulichung Tetraeder verwendet und an die beim Graphitgitter verwirklichten Verhältnisse denkt. Dort werden nämlich die im Verbande befindlichen Sechsringe durch beiderseits der Ringebene senkrecht zu ihr wirksame Kräfte zusammengehalten — warum sollte es bei einzelnen Sechsringen anders sein? Dabei ist es ganz nebensächlich, ob die Übereinstimmung in der Parallellagerung so weit geht, wie im Graphit, bei dem nach Fig. 1 zwischen je zwei einander räumlich in allen Einzelheiten entsprechende Schichten eine seitlich um einen bestimmten Betrag verschobene Zwischenschicht eingeschaltet ist, oder ob diese Mittelschicht fehlt. Wesentlich ist, dass hier wie dort die Zusammenhangskräfte senkrecht zu der Ausbreitungsrichtung der Schichten orientiert sind. Die Seitenansicht von drei in dieser Weise aufeinander gelegten Schichten gestaltet sich danach folgendermassen:

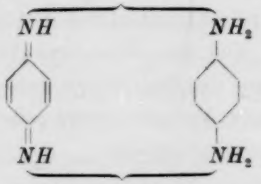


Sie bilden also miteinander gleichsam eine senkrecht aufgestellte, sechskantige Röhre, und die Knickstellen sind mit den Nebenvalenzrichtungen identisch.

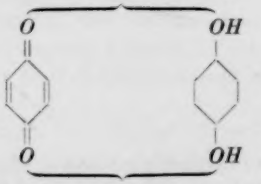
[1]) Pfeiffer, P., Liebigs Ann. Chem. **404** (1914) 9.

Bei der Darstellung dieser Beziehungen durch Tetraeder[1]) ist immer eine Tetraederecke auf eine Flächenmitte der Parallelschicht gerichtet und umgekehrt. Die beim Chinhydron der Mittelschicht in *p*-Stellung seitlich angehängten Tetraeder dürften lediglich die Funktion haben, eine Sonderaktion des sonst normalerweise hier lokalisierten Wasserstoffes zu verhüten und ausserdem massen- bzw. flächenvergrössernd zu wirken. Insofern wären sie zwar auch mitbeteiligt, aber doch nur indirekt, und die Hauptfunktion fiele von vornherein bei beiden Komponenten den Kohlenstoffatomen und keineswegs dem Sauerstoff zu, wie man bisher stets geglaubt hat. Wenn man sich überhaupt dazu versteht, in der beschriebenen Weise zur Veranschaulichung der Wirkungsbereiche der Kohlenstoffatome durch Tetraeder überzugehen, so erscheint dieser Schluss durchaus eindeutig und zwangläufig, vielmehr geradezu selbstverständlich und über jeden Zweifel erhaben.

Vollauf bestätigt werden diese Anschauungen durch die bei der experimentellen Untersuchung der Chinonimine erzielten Ergebnisse. KEHRMANN[2]) war wohl der erste, der hierbei Beziehungen zu den Chinhydronen vermutete. SCHLENK[3]) hat dann das Problem richtig erfasst und gewisse stark gefärbte Oxydationsprodukte von *p*-Diaminen, die WILLSTÄTTER und PICCARD[4]) als „merichinoide Imoniumsalze", bezeichnet hatten, den Chinhydronen unmittelbar an die Seite gestellt. Ganz systematisch ersetzte er in einer ganzen Reihe von Substanzen den Sauerstoff durch Stickstoff und schuf dadurch eine wesentlich breitere Basis. Seine „teilchinoiden Imoniumbasen" vom Schema

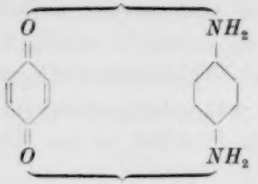


sind das andere Extrem zu den echten Chinhydronen



[1]) REINICKE, R., Ann. Guébhard-Séverine **7** (1931) 174ff. [2]) KEHRMANN, F., Ber. dtsch. chem. Ges. **38** (1905) 3777. [3]) SCHLENK, W., Liebigs Ann. Chem. **363** (1908) 313; **368** (1909) 271. [4]) WILLSTÄTTER, R. und PICCARD, J., Ber. dtsch. chem. Ges. **41** (1908) 1458.

und zwischen diesen beiden stehen in der Mitte die Chinondiamine



die sich gleichfalls allesamt als sehr tief gefärbt und in Lösung leicht in ihre Komponenten zerfallend — und damit als wahre Molekülverbindungen — erwiesen. Auch hier fand er stets ein festes Molekularverhältnis zwischen den beiderseitigen Partnern.

Damit war der Sauerstoff seiner bisherigen Sonderstellung verlustig gegangen und ihm der Stickstoff als bezüglich der Farbgebung gleichberechtigt an die Seite gestellt. Klar und bestimmt äusserte SCHLENK dementsprechend als erster (S. 290) die Auffassung, dass man bei der Erklärung der starken Färbungen der chinhydronartigen Verbindungen den eigenartigen lockeren Bindungszustand, in dem sich die Komponenten befinden, nicht unbeachtet lassen dürfe, weil sicherlich die besondere Art der Bindung den Molekularzustand beeinflusse. Was er damit eigentlich meint, sagt er an anderer Stelle (S. 288) deutlicher, nämlich, „dass die in den Chinhydronen wirksamen Kräfte Funktionen der ganzen Moleküle" sein dürften.

Mit dieser Feststellung ist SCHLENK an die vom Verfasser dieser Zeilen vertretenen Anschauungen, die von seinen Modellen direkt gefordert werden, ohne Zweifel am nächsten herangekommen. Zur letzten Konsequenz hat jedoch auch er sich noch nicht aufraffen können. Zwar verwirft er die früheren Ansichten allesamt, glaubt aber, dass es vorläufig noch nicht an der Zeit sei, die gegenseitigen Beziehungen strukturchemisch zu formulieren oder sonst ihrem Wesen näher zu kommen (S. 294). Alle wesentlichen Merkmale hat er vollkommen klar erfasst, und im Grunde hat ihm nur die modellmässige Veranschaulichungsmöglichkeit gefehlt. Über den von ihm erschlossenen Standpunkt sind alle die umfangreichen späteren Experimentaluntersuchungen kaum hinausgekommen. Im Gegenteil bedeuten sie häufig einen erkenntnistheoretischen Rückschritt. Insbesondere sind die von der Einführung des der Physik entlehnten Begriffes des Affinitätsfeldes erhofften Vorteile restlos ausgeblieben. Die experimentelle Forschung tappt eben im Dunkeln herum, wenn ihr eine brauchbare Arbeitshypothese fehlt.

Auf dem Gebiete der Fluorescenz war man schon viel weiter gekommen. Bereits STARK und MEYER[1]) haben einen sehr bemerkens-

[1]) STARK, J. und MEYER, R., Physik. Z. 8 (1907) 252.

werten Parallelismus zwischen chemischer Konstitution einerseits und Farbe sowie Fluorescenz andererseits aufgefunden und die letztere als eine gemeinsame Eigenschaft sämtlicher Benzolderivate, den Benzolkern selber als den eigentlichen Träger derselben klar erkannt. Ein weiterer Fortschritt war naturgemäss erst dann zu erwarten, wenn es gelang, einen besseren Einblick in das Wesen des Benzolringes zu gewinnen.

Die beispielsweise das Fluorescein kennzeichnende Sauerstoffbrücke stellt übrigens eine geradezu naturnotwendige Ergänzung des Gerippes der Fig. 7 dar. Verwunderlich ist nur, dass noch nicht alle drei räumlich möglichen Brücken geschlagen worden sind.

Zusammenfassung.

Dadurch, dass an die Stelle der bisher „in erster Näherung" als kugelförmig angenommenen Wirkungsbereiche für die von dem Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatom ausgehenden Kräfte die Veranschaulichung durch Tetraeder mit bestimmt gerichteten, aus Kristallstrukturen abgeleiteten, starken Haupt- und schwachen Nebenvalenzkräften gesetzt wird, gelingt es, das ganze umfassende Problem der Farbenentstehung einheitlich auf die Wirksamkeit solcher Nebenvalenzen zurückzuführen. Ihr eigentlicher Träger ist die im Benzolring verwirklichte Atomverkettung. In dieser Erkenntnis ist ein gewichtiges Argument zugunsten der gerichteten Valenzen zu erblicken.

Untersuchungen über das LIESEGANG-Phänomen.

I. Versuch zu einer Theorie von J. A. Christiansen.

Von

J. A. Christiansen und Inger Wulff.

(Eingegangen am 12. 3. 34.)

Es wird versuchsweise die Annahme gemacht, dass es zulässig sei, auf die mittlere Bewegung diffundierender Partikeln die DE BROGLIE-Gleichung und die entsprechende SCHRÖDINGER-Gleichung anzuwenden. Man bekommt dadurch die Möglichkeit, das LIESEGANG-Phänomen als eine Konsequenz der Wellenauffassung mechanischer Vorgänge aufzufassen und die numerischen Resultate der Experimente scheinen eine solche Annahme zu stützen.

Wir sind neuerdings hier im Laboratorium damit beschäftigt, das LIESEGANG-Phänomen und zwar vor allem die rhythmische Fällung von Silberchromat quantitativ zu untersuchen. Unser Ziel dabei war, experimentelles Material für die Prüfung einer schon vor $1^1/_2$ Jahr aufgestellten Vermutung herbeizuschaffen, der Vermutung nämlich, dass es sich hier um einen makroskopischen, quantenmechanischen Effekt handelte. Es ist klar, dass wir es bei der Diffusion mit einer sehr langsamen Bewegung materieller Partikeln zu tun haben. Eine versuchsweise und erst nachträglich durch Vergleich mit der Erfahrung zu begründenden Anwendung der DE BROGLIE-Gleichung auf einem solchen Fall ergibt für die entsprechende Materiewellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{mv},$$

wo m die Masse der bewegten Partikel und v als deren mittlere Geschwindigkeit (nicht zu verwechseln mit der Wurzel des mittleren Geschwindigkeitsquadrats) an der betrachteten Stelle bedeutet. Bei $m = 100/6 \cdot 10^{23}$ und $h = 6{\cdot}55 \cdot 10^{-27}$ findet man

$$\lambda \sim 40 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{1}{v},$$

d. h. wenn v so klein wie 10^{-3}—10^{-5} cm wird, wird λ makroskopisch beobachtbar. Nun sind die bei einer Diffusion zu erwartenden Geschwindigkeiten von der Grössenordnung $\sqrt{\frac{D}{t}}$, wo D der Diffusionskoeffizient und t die Zeit nach Diffusionsanfang. Da die D von der

Grössenordnung 10^{-5} sind, wird man schon nach Verlauf von Minuten Wellenlängen von makroskopischen Dimensionen erwarten können.

Ähnliche Betrachtungen wurden zuerst von MICHALEFF, NIKIFOROFF und SCHEMJAKIN[1]) veröffentlicht. Die erwähnten Verfasser sind auch von der DE BROGLIE-Gleichung ausgegangen. Sie haben dann einerseits die durchschnittliche Ausbreitungsgeschwindigkeit des LIESEGANG-Phänomens, anderseits den durchschnittlichen Linienabstand $\bar{\Delta}$ gemessen. Letzteren identifizieren sie mit λ. Nun scheinen aber die Linien eine Art von Knotenlinien zu sein, deren Abstand also nur eine halbe Wellenlänge ist. Ausserdem wird unten gezeigt, dass nicht ein, sondern zwei miteinander alternierenden Wellensysteme existieren. Es ergibt sich also, dass $\bar{\Delta} = \lambda/4$. Für die Masse müssen wir die Masse der Partikel, deren Bewegung beobachtet wird, d. h. die Molekülmasse der ausgefällten Substanz einsetzen. Infolgedessen wird also

$$\bar{v} \cdot \bar{\Delta} = \bar{v} \cdot \frac{\bar{\lambda}}{4} = \frac{1}{4} \cdot \frac{h}{m} = \frac{3{\cdot}94}{4} \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1}{M},$$

wo M in gewöhnliche Molekulargewichtseinheiten gerechnet ist. Für $Ag_2Cr_2O_7$ ist $M = 432$ und also $\bar{v} \cdot \bar{\Delta} = 2{\cdot}28 \cdot 10^{-6}$, während die erwähnten Forscher $2{\cdot}20$ bzw. $2{\cdot}26 \cdot 10^{-6}$ fanden. Bei den anderen untersuchten Stoffen ist die Übereinstimmung nicht gerade glänzend, aber die berechneten Werte liegen doch immer in der richtigen Grössenordnung, insbesondere wenn man bedenkt, dass von dem Molekulargewicht der ausgefällten Substanzen sehr wenig bekannt ist:

Stoff	M	$\bar{v}\bar{\Delta} \cdot 10^6$ ber.	$\bar{v}\bar{\Delta} \cdot 10^6$ exper.
PbJ_2	461	$2{\cdot}14$	$2{\cdot}7$ bis $2{\cdot}2$
$CaHPO_4, 2\,H_2O$	172	$5{\cdot}72$	$2{\cdot}1$
MnS	87	$11{\cdot}3$	$3{\cdot}5$ bis $5{\cdot}2$

Die erwähnten Forscher haben nicht den numerischen Vergleich vorgenommen, aber ihre Resultate scheinen eine starke Stütze der Richtigkeit der Ausgangsvorstellung zu sein.

Es ist eine altbekannte Tatsache, dass die Diskontinuitäten beim LIESEGANG-Versuch sowohl räumlicher wie auch zeitlicher Art sind, d. h. die Fällungen erscheinen recht plötzlich an bestimmten Stellen. Es ist daher keine Rede von einer bestimmten Ausbreitungsgeschwindigkeit; was man bestimmen kann ist nur das Verhältnis des endlichen Abstands zweier Linien und des endlichen Zeitraums zwischen

[1]) MICHALEFF, NIKIFOROFF und SCHEMJAKIN, Koll. Z. **66**, 197. 1934.

dem Auftreten dieser Linien. Dass man trotzdem zu richtigen Resultaten kommen kann, wäre nicht von vornherein einzusehen, und fordert nachherige theoretische Überlegungen, die noch ausstehen.

Meine Erwägungen waren etwas anders geartet, aber sie fussen auf genau derselben Grundlage. Nach der klassischen Diffusionstheorie und den Versuchen von Morse und Pierce[1]) sind die Stellen und Zeiten der Fällungserscheinung durch die Gleichung

$$\frac{x^2}{t} = \text{const}$$

verbunden. Hieraus folgt die Geschwindigkeit des Fortschreitens der Fällung:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{x}{2t}.$$

Wird dies in der de Broglie-Gleichung eingesetzt, bekommt man

$$\lambda \cdot \frac{x}{2t} = \frac{h}{M} \quad \text{oder} \quad \frac{x^2}{t} = 2\,\frac{x}{\lambda} \cdot \frac{h}{M}.$$

Infolgedessen muss auch $\lambda/x = \text{const}$. Unser Ziel war nun vor allem die Richtigkeit der zwei Beziehungen $x^2/t = K_1$ und $\lambda/x = K_2$ numerisch zu prüfen. Zahlreiche Versuche, die zu diesem Zweck angetsellt und ausgewertet wurden, haben ergeben, dass beide Beziehungen nur beschränkte Gültigkeit haben. Die Resultate werden in einer späteren Abhandlung gegeben. Wegen dieser nur angenäherten Übereinstimmung habe ich dann versucht, die Theorie genauer zu entwickeln.

Wie oben, definieren wir die mittlere Partikelgeschwindigkeit v

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{x}{2t}$$

und damit die Wellenzahl $N = \frac{M}{h} \cdot \frac{x}{2t}$. Dies wird in der Schrödinger-Gleichung

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + 4\pi^2 N^2 \psi = 0$$

eingesetzt; $4\pi^2 N^2$ wird also $\frac{\pi^2 M^2}{h^2} \cdot \frac{x^4}{t^2} \cdot \frac{1}{x^2}$. Die Konstante $\frac{\pi^2 M^2}{h^2} \cdot \frac{x^4}{t^2}$ nennen wir $m^2 + {}^1/_4$, wo m vorläufig beliebig ist. Es folgt dann:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{m^2 + {}^1/_4}{x^2} \cdot \psi = 0. \tag{1}$$

Diese Gleichung gibt integriert

$$\psi_m = x^{1/2}[A_m \cdot x^{im} + B_m \cdot x^{-im}].$$

[1]) Morse und Pierce, Z. physikal. Ch. 44, 589. 1903.

Dies ist die allgemeinste Form der Lösung, denn sie enthält zwei und nur zwei arbitäre Konstanten nämlich, A_m und B_m.

Die SCHRÖDINGER-Funktionen der Quantentheorie haben, soweit mir bekannt, immer eine solche Bedeutung, dass $\psi\psi^*$ eine Wahrscheinlichkeitsdichte repräsentiert, und es gelten die Bedingungen

$$\int_{x_1}^{x_2} \psi_m \psi_n^* dx = \begin{cases} 0 \text{ für } m \gtrless n \text{ (Orthogonalitätsbed.)} \\ 1 \text{ für } m = n \text{ (Normierung).} \end{cases}$$

In unserem Fall leitet man in der gewöhnlichen Weise[1]) aus der ursprünglichen Gleichung eine Beziehung ab von der Form

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{\psi_m \psi_n^*}{x^2} dx = 0 \quad \text{für } m \gtrless n.$$

Dementsprechend wollen wir dann die Beziehungen von der Form

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{\psi \psi^*}{x^2} dx = 1$$

zur Normierung benutzen, wir betrachten $\psi\psi^*/x^2$ und nicht $\psi\psi^*$ als die Wahrscheinlichkeitsdichte oder einfach die Konzentration w_x. Dadurch werden Dimensionen auch leicht übersichtlich, denn es wird, wenn wir nur reell rechnen

$$w_x = \frac{\psi_m \psi_n^*}{x^2} = \frac{1}{x}[A_m^2 + B_m^2 + 2 A_m B_m \cos 2m \ln x].$$

Da w_x die Dimension einer reziproken Länge hat, sieht man, dass A und B dimensionslose Zahlen sind. Wegen x siehe die Bemerkung S. 191. Sind A und B beide positiv, so existieren die zwei Lösungen

$$\varphi_1 = x^{-1/2}[A x^{im} + B x^{-im}]$$

und

$$\varphi_2 = x^{-1/2}[A x^{im} - B x^{-im}].$$

Wir führen nun, indem wir komplex rechnen, die neue Variable $z = a + ib$ ein, indem wir definieren

$$m \cdot \ln x = a + ib.$$

Es wird also $x^{-1/2} = e^{-a/2m} \cdot e^{-ib/2m}$

und

$$\begin{vmatrix} [x^{im}] & [x^{-im}] \\ [x^{im}]^* & [x^{-im}]^* \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} e^{ia-b} & e^{-ia+b} \\ e^{-ia-b} & e^{+ia+b} \end{vmatrix}$$

wo Grössen an derselben Stelle einander gleich sind.

[1]) Siehe z. B. N. F. MOTT, Wave mechanics. S. 66.

Es wird also

$$w_x = [\varphi\varphi^*]_2^1 = e^{-a/m}[AA^*e^{-2b} + BB^*e^{2b} \pm (AB^*e^{2ia} + A^*Be^{-2ia})].$$

Wir bemerken nun, dass z um eine brauchbare Variable zu sein, eindeutig sein muss. z ist definiert als der Logarithmus von x^m. Dies ist aber nur, bis auf die imaginäre Periode $2\pi i$, eindeutig, wenn m ganzzahlig ist. Also müssen wir, um weiter rechnen zu können, m ganzzahlig annehmen. Ferner ergibt sich aus der Existenz von φ_1 und φ_2, dass w_x im allgemeinen zweideutig ist, d. h. im allgemeinen ist die Konzentration an einer bestimmten Stelle nicht angebbar. Wenn wir aber einen LIESEGANG-Versuch ausführen, markieren wir ja anderseits eben die Stellen, wo die Konzentration bestimmte Werte annimmt. Es ist dann natürlich anzunehmen, dass eine Konzentrationsbestimmung, d. h. eine beginnende Ausfällung, gerade an den Stellen stattfindet, wo die Konzentration eindeutig ist, dass heisst, dort wo $[\varphi\varphi^*]_1 = [\varphi\varphi^*]_2$.

Die Bedingung dafür ist

$$AB^*e^{2ia} + A^*Be^{-2ia} = 0$$

oder

$$\cos 2a[AB^* + A^*B] = 0$$

$$\sin 2a[AB^* - A^*B] = 0$$

was ergibt $2a = \pi/2\,(2r+1)$ [r ganzzahlig] und $AB^* = A^*B$ oder $A = \pm B$ und $A^* = \pm B^*$. Anstatt der weggefallenen einen arbiträren Konstante müssen wir jetzt eine Phasenkonstante z_0 einführen. Wir schreiben: $m \ln x = z - z_0$, wo auch z_0 komplex sein kann.

Wir kommen also auch so zu dem Resultat, dass $x = (x^{1/2})(x^{1/2})^* = e^{a/m}$ von der Form $x = e^{\frac{\pi}{4m}[2r+1]}$ ist, d. h., dass die Logarithmen der Abszissen der Fällungsstellen äquidistant sein sollen, was zwar angenähert, aber auch nur angenähert der Fall ist. Die Lösung der Frage liegt nach den Experimenten darin, dass m mit der Liniennummer wächst. Dies geht einerseits aus den Bestimmungen von x^2/t, andererseits aus den Bestimmungen der Beziehung zwischen $\ln x$ und Liniennummer vor. Beide zeigen mit der Liniennummer wachsende Werte von m.

Die Theorie ergibt aber etwas sehr wichtiges: Unser x fanden wir aus der Gleichung $x^{2im} + x^{-2im} = 0$. Setzen wir $x^i = y$, wird $y^{2m} + y^{-2m} = 0$, oder $y_r = e^{i\alpha r}$ mit $\alpha_r = \pi(2r+1)/4m$, wo r die ganzzahligen Werte von $-2m$ bis $2m-1$ annehmen kann. Es ist also $y_r^{2m} + (y_r^*)^{2m} = 0$, oder da $y_r^* = y_{-(r+1)}$ $y_r^{2m} + y_{-(r+1)}^{2m} = 0$. Wie man

sieht, durchläuft die linke Seite hier alle möglichen Werte, wenn r die Werte $0\,1 \cdots 2m-1$ annimmt und die Gleichung hat dann nur $2m$ Wurzeln. Also müssen wir das Entstehen von $2m$-Linien erwarten. Experimente mit Silberchromat in Röhren verschiedener Längen gaben etwa 70 Linien, wovon die letzten sehr diffus waren. Gewöhnlich haben wir ~ 65 ausmessen können. m aus denselben Versuchen berechnet, lag immer etwas schwankend in der Nähe von 32. Die genaue Wiedergabe der Experimente wird in einer späteren Abhandlung gegeben. Die Beziehung: Maximalanzahl der Linien $\sim 2m$, haben wir immer bestätigt gefunden, wenn nicht die Röhren wesentlich kürzer als 5 cm waren. In dieser Verbindung sei erwähnt, dass wir m aus der Neigung der Kurve $\ln x_r$ gegen v bestimmt haben. Andererseits sind ja die Werte von x^2/t direkt messbar, und man kann so aus der Definitionsgleichung für m M bestimmen. Wir fanden Werte, die bei $Ag_2Cr_2O_7$ innerhalb der nicht allzu grossen Versuchsgenauigkeit stimmten. Diese Vergleichsmethode ist nur in der Form von der S. 188 angewandten verschieden. Eine Durchrechnung ergibt, dass die zwei Beziehungen identisch sind.

Um die Theorie weiter zu führen, muss man nun berücksichtigen, dass wir die genauen Werte von m nicht kennen, so dass wir als φ-Funktionen Summen von der Form

$$\varphi_1 = 2x^{-1/2} \sum A_m \cos m \ln x$$

$$\varphi_2 = 2x^{-1/2} \sum iA_m \sin m \ln x$$

einführen müssen, wo dann die A_m nach den Methoden der Quantenmechanik zu bestimmen wäre. Dabei muss man aber sehr vorsichtig vorgehen, um nicht die physikalische Bedeutung der Rechenoperationen zu vermissen. Die Weiterführung der Theorie in dieser Richtung sei daher bis auf weiteres verschoben.

Es sei nur folgendes bemerkt: Die Wahrscheinlichkeitsdichte (Konzentration) w_x an einer scharf begrenzten Stelle x ist wegen der Diskontinuität der Materie nur in sehr langen Zeiträumen bestimmbar, denn man bekommt ja sonst sehr starke Schwankungen im Resultat. In sehr langen Zeiten wird andererseits m vollständig undefiniert. Würde man die Schwierigkeit dadurch umgehen, dass man den Mittelwert über eine endliche Länge bildet, so würde auch jetzt m schlecht definiert, indem ja m den Faktor x^2/t enthält.

Das ganze Phänomen wird offenbar nur dadurch ermöglicht, dass durch die Diffusionsgleichungen, die immer x^2/t als Variable ent-

halten, und die Fällungsbedingung: Konzentration $(= w_x) = \text{const.}$ m so zu sagen automatisch festgelegt wird in einem Intervall, der klein gegen die Wellenlänge ist.

Es sei endlich bemerkt, dass die Gleichung für x noch eine unbekannte Längeneinheit enthält, deren theoretische Bedeutung noch unklar ist. Experimentell bedeutet sie einfach die Abszisse der ersten Linie, die besonders bei $Mg(OH)_2$, bequem messbar ist. Wir haben durch direkte Experimente untersucht, ob eine einfache Beziehung zur Rohrlänge vorhanden war, haben aber höchstens Andeutungen davon gefunden.

Mag nun die oben geschilderte Theorie sehr unvollkommen sein, es scheint doch, dass die Tatsachen die zugrunde gelegte Annahme von der Anwendbarkeit der DE BROGLIE-Wellenbeziehung auch auf solche mittlere, sehr kleine Geschwindigkeiten, von denen hier die Rede waren, stützen. Die wichtigste dieser Tatsachen sind: Erstens die mit Hilfe der Experimentaldaten von SCHEMJAKIN und Mitarbeitern und von uns, und der Beziehung $\Delta = {}^1/_4 \lambda$ gefundene Übereinstimmung (S. 188) und zweitens die Erklärung des Aufhörens der Ringbildung bei $r \sim 2m$. Soweit mir bekannt, ist dieses Aufhören früher nur beiläufig erwähnt und jedenfalls niemals erklärt worden. Was frühere Erklärungsversuche des LIESEGANG-Phänomens betrifft, insbesondere die Übersättigungstheorie von W. OSTWALD, leiden sie alle von der Schwäche, dass es kaum einzusehen ist, wie sie zu quantitativen Aussagen betreffend der nicht zu verkennenden Regelmässigkeiten der Ringfolgen führen können; es ist jedenfalls sicher, dass sie zu keinen solchen Voraussagen geführt haben. Die Übersättigungstheorie kann überdies, und ist schon mehrmals wiederlegt worden. Wir haben z. B. folgendes gemacht: Wir machten einen Versuch mit $MgCl_2$-haltiger Gelatine im Rohr. Als Aussenflüssigkeit verwendeten wir konzentriertes Ammoniakwasser. Es bildeten sich dabei, wie gewöhnlich bei $Mg(OH)_2$, sehr weit voneinander getrennte Schichten. Zu derselben Gelatinelösung wurde dann so viel verdünntes Ammoniakwasser zugefügt, dass sich ein gerade sichtbarer Niederschlag bildete. Die Lösung ließ man in ein Rohr von fast denselben Dimensionen wie vorher erstarren. Aussenflüssigkeit war dieselbe Ammoniaklösung wie vorher. Es bildeten sich auch in diesem Falle sehr schöne Schichten, obwohl doch überall Keime von $Mg(OH)_2$ vorhanden sein mussten.

Der ausführliche Bericht unserer Versuche mit Silberchromat wird in einer späteren Abhandlung publiziert.

Zusammenfassung.

Es wird versucht, ob die Wellengleichungen von DE BROGLIE und SCHRÖDINGER sich zur Erklärung des LIESEGANG-Phänomens anwenden lassen. Es wird gezeigt, dass die versuchsweise gemachte Annahme zu zwei miteinander alternierenden Wellensystemen führt. Daraus folgt, dass der Schichtenabstand nur eine Viertelwellenlänge repräsentiert, und dieser Befund in Verbindung mit den Experimenten von SCHEMJAKIN und Mitarbeiter und von uns, führt zu einer zahlenmässigen Bestätigung der Annahme. Die Experimente mit Silberchromat ergaben ferner, dass die Linienzahl endlich ist. Auch dies folgt aus der Theorie.

Die hier gegebene sicher nur angenähert richtige Form der Theorie verlangt endlich, dass die Logarithmen der Abszissen der Ausfällungsstellen äquidistant sein sollen. Auch diese Regel ist angenähert gültig. Alles in allem scheinen die Versuchsresultate bei aller Unvollkommenheit der Theorie die aufgestellte Vermutung zu bestätigen.

Über eine Gleichförmigkeit in der Dispersion flüssiger und gasförmiger Kohlenwasserstoffe.

Von

Sten Friberg.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 3. 34.)

Die Ergebnisse der vom Verfasser gemachten Beobachtungen an Refraktion und Dispersion in gasförmigen Kohlenwasserstoffen wird mit vergleichbarem Beobachtungsmaterial über flüssige Kohlenwasserstoffe zusammengestellt. Es wird nachgewiesen, dass für jede der beiden homologen Reihen, deren erste Glieder Methan bzw. Äthylen sind, der Dispersionsverlauf innerhalb des Spektralgebietes von 580 bis 230 mμ bei sämtlichen bisher untersuchten Gliedern, sowohl gasförmigen wie flüssigen, nahezu analog ist. Die Formel von LORENZ-LORENTZ muss dabei zugrunde gelegt werden. In beiden Serien ist die Molrefraktion eine additive Grösse, und zwar innerhalb des ganzen Spektralgebietes. Es wird die zweckmässigste Methode für den Vergleich des Dispersionsverlaufes verschiedener Gase dargelegt. Zahlenmässig wird gezeigt, mit welcher geringen Genauigkeit sich die Beträge der Konstanten in den gebräuchlichen Dispersionsformeln feststellen lassen.

In zwei früheren Arbeiten hat der Verfasser die Ergebnisse einer experimentellen Untersuchung über Lichtbrechung und Dispersion in gasförmigen Kohlenwasserstoffen veröffentlicht[1]). Für Methan, Äthan, Propan, Äthylen und Propylen wurde die Lichtbrechung direkt für die grüne Quecksilberlinie λ 546 mμ und die Dispersion innerhalb des Wellenlängenbereiches von 580 bis 230 mμ bestimmt. Dies geschah nach der PUCCIANTI-KOCHschen Methode. Es wurde dabei durchgehend Quarzoptik angewandt.

Es war dafür gesorgt, dass der Reinheitsgrad der Gase stets der höchsterreichbare war, und es wurde nachgeprüft, dass das zu untersuchende Gas keinesfalls durch Einwirkung des ultravioletten Lichtes zersetzt wurde.

In sämtlichen Fällen konnte der Dispersionsverlauf durch eine vierkonstantige Formel wiedergegeben werden.

$$\frac{1}{y} = \frac{3}{2}\,\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{A_1 \cdot 10^{-7}}{B_1 - 10^8\,\lambda^{-2}} + \frac{A_2 \cdot 10^{-7}}{B_2 - 10^8\,\lambda^{-2}}. \qquad \text{(I)}$$

Die Zahlenwerte der Konstanten, wobei λ (die Vakuumwellenlänge) in Å gemessen ist, sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Wenn

[1]) S. FRIBERG, Z. Physik **73**, 216. 1931 und Diss. Lund 1933.

man etwa erwartet hat, man werde in jeder der homologen Gruppen einen gleichförmigen Aufbau der Formeln finden, so wird man enttäuscht. Besonders in der Methanreihe sind die Unregelmässigkeiten auffallend gross. Die Eigenfrequenzquadrate variieren stark. Dasselbe gilt für den relativen Beitrag der einzelnen Ausdrücke zur Gesamtsumme.

Tabelle 1.

Substanz	A_1	A_2	B_1	B_2
Methan	55813	626028	64·2208	181·2638
Äthan	200355	1229245	72·2582	259·6137
Propan	437475	2577230	77·7600	504·7311
Äthylen	63682	851205	38·8407	158·7771
Propylen	57938	1262867	34·7754	145·3966

Ältere Untersuchungen der Lichtbrechung in gasförmigen Kohlenwasserstoffen beschränkten sich auf das sichtbare Spektrum, wenn man Kochs Messungen der Lichtbrechung in Methan für die Wellenlängen 6·6 und 8·7 μ ausnimmt[1]). So weit sich die Ergebnisse in Formeln zusammenfassen liessen, erwies sich die Lichtbrechung stets als lineare Funktion von λ^{-2}.

Bei der Aufstellung der vierkonstantigen Formel verfuhr ich folgendermassen. Aus den Refraktionswerten für $\lambda\lambda$ 546 und 245 mμ berechnete ich eine zweikonstantige Hilfsformel

$$y = A - B \cdot 10^8 \cdot \lambda^{-2}. \qquad \text{(II)}$$

Die Differenzen zwischen den beobachteten und den aus dieser Formel errechneten Werten werden graphisch dargestellt. Aus dem Diagramm werden die y-Werte für $\lambda^{-2} \cdot 10^8$ gleich 4, 9, 14 und 19 Å^{-2} bestimmt. Aus diesen vier Wertpaaren bestimmt man dann die vierkonstantige Formel.

Nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnete ich nun aus denselben Wertpaaren diejenigen Werte für A und B, mit denen die Formel (II) am treuesten den beobachteten Verlauf wiedergibt.

Tabelle 2.

Substanz	A	B	1000 B/A
Methan	2318·92	18·608	8·0
Äthan	1336·11	10·929	8·2
Propan	935·15	7·895	8·4
Äthylen	1447·43	19·261	13·3
Propylen	980·52	12·825	13·1

[1]) J. Koch, Nova Acta Reg. Soc. Ups. (4) **2**, Nr. 5. 1909.

Diese Werte stehen in Tabelle 2. Bei ihrer Prüfung findet man, dass die Neigung der Dispersionskurven, relativ gemessen, für Gase der gleichen homologen Reihe nahezu identisch ist.

Zwischen den beiden Reihen besteht dagegen ein höchst beträchtlicher Unterschied. In Fig. 1 ist die Lichtbrechung von Äthan und Äthylen als Funktion von $\lambda^{-2} \cdot 10^8$ wiedergegeben. Sowohl Krümmung wie Neigung der Kurve sind viel stärker beim Äthylen.

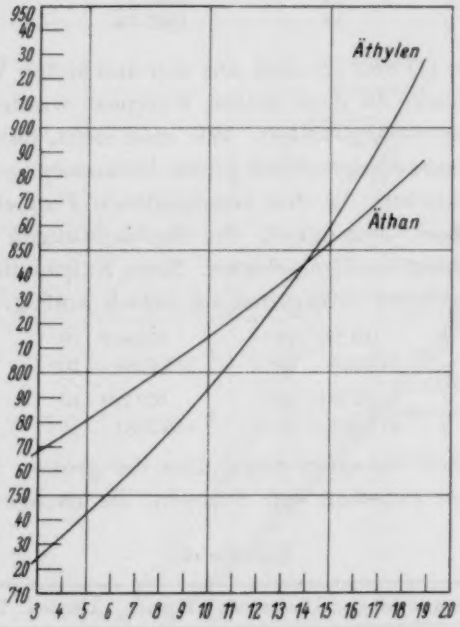


Fig. 1.

Beim Äthan entspricht der tatsächliche Dispersionsverlauf sehr nahe der geraden Linie. Die grössten vorkommenden Unterschiede übersteigen nur unwesentlich $1^0/_{00}$. Analog verhält es sich bei Methan und Propan. Unter solchen Umständen kann auch die genaueste Bestimmung, die sich nicht über die Grenzen des sichtbaren Spektrums hinaus erstreckt, keine Krümmung der Kurven zeigen.

Offenbar hat die schwache Krümmung der Kurve zur Folge, dass auch schon ein geringfügiger Fehler in der Bestimmung den Betrag der vier Formelkonstanten vollständig verschieben kann. In Tabelle 3 sind die graphisch ermittelten y-Werte wiedergegeben, aus denen die

Formel für Methan berechnet worden ist. Der letzte Wert ist mit der geringsten Genauigkeit bestimmt, doch dürfte der Fehler nicht 0·01 % übersteigen. Wir wollen jedoch untersuchen, was diese Unsicherheit zu bedeuten hat.

Tabelle 3.

$\lambda^{-2} \cdot 10^8$	y
4	2242·94
9	2152·92
14	2060·11
19	1963·74

Die Formeln (1) und (2) sind aus den drei ersten Wertpaaren der Tabelle 3 berechnet. In dem letzten Wertpaar wurde der y-Wert in 1963·94 bzw. 1963·54 abgeändert. Wie man sieht, haben die Zahlenwerte der Konstanten unglaublich grosse Veränderungen erlitten. Die drei Dispersionskurven, die den verschiedenen Formeln entsprechen, decken mit hoher Genauigkeit die Beobachtungen innerhalb des ganzen untersuchten Spektralgebietes. Beim Extrapolieren nach kurzwelligerem Ultraviolett divergieren sie jedoch kräftig.

$$\frac{1}{y} = \frac{101255 \cdot 10^{-7}}{73{\cdot}2046 - 10^8 \lambda^{-2}} + \frac{633916 \cdot 10^{-7}}{215{\cdot}6366 - 10^8 \lambda^{-2}} \tag{1}$$

$$\frac{1}{y} = \frac{32294 \cdot 10^{-7}}{57{\cdot}0595 - 10^8 \lambda^{-2}} + \frac{621221 \cdot 10^{-7}}{165{\cdot}3651 - 10^8 \lambda^{-2}}. \tag{2}$$

Aus dem oben Gesagten folgt, dass die grossen zahlenmässigen Verschiedenheiten zwischen den Formeln, die nachgewiesenermassen

Tabelle 4.

λ	Methan	Äthan	Propan	Isopentan	Hexan	Äthylen	Propylen	Amylen
656	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
589	1004	1004	1004	1004	1005	1006	1006	1006
486	1015	1015	1016	1016	1015	1023	1022	1020
434	1024	1024	1025	1025	1024	1036	1035	1032
420	1027	1027	1028	1027	1028	1041	1039	1037
390	1034	1035	1036	1034	1035	1053	1051	1049
380	1038	1038	1039	—	1038	1058	1055	1053
350	1048	1049	1050	1047	1048	1075	1072	1068
340	1053	1053	1055	1052	1052	1083	1079	1074
320	1063	1063	1065	1063	1063	1100	1096	1091
300	1075	1076	1078	1075	1076	1122	1117	1114
280	1091	1092	1095	1091	1092	1151	1145	1146
270	1100	1102	1105	1101	1102	1170	1163	1167
260	1111	1113	1117	1113	1114	1192	1184	1192
250	1124	1126	1131	1127	1127	1218	1211	1224
240	1139	1142	1147	1143	1144	1250	1243	
235	1147	1150	1156	1152	1154	1270	1263	
230	1156	1160	1166	1161	1163	1292	1285	

dem Dispersionsverlauf bei verschiedenen Gasen derselben homologen Reihe entsprechen, nicht notgedrungen einen tatsächlichen Unterschied in diesem Verlauf voraussetzen. Um einen Überblick über die

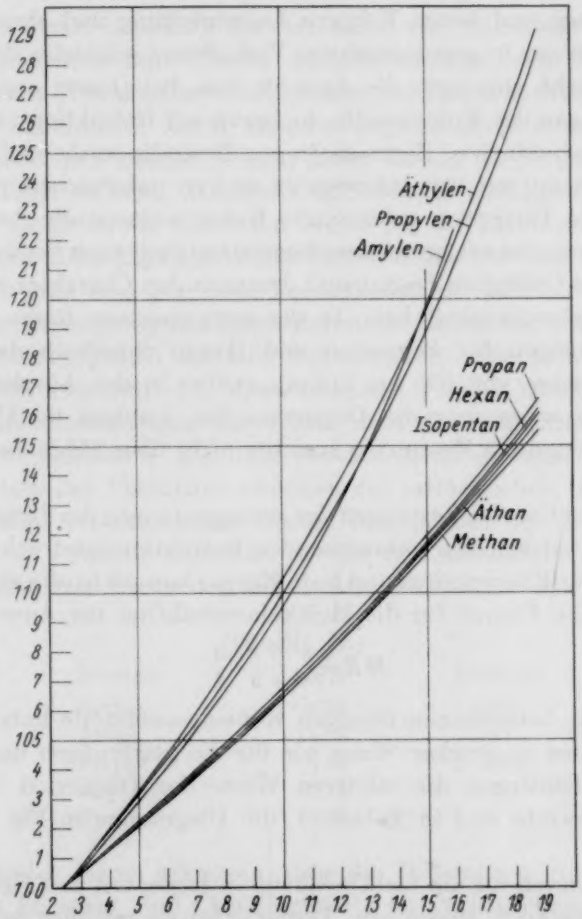


Fig. 2.

tatsächlichen Verhältnisse zu gewinnen, muss man zu einer zweckmässigen graphischen Darstellung greifen. Deshalb berechnete ich für jedes der Gase den relativen Wert der Refraktion für eine Reihe von Wellenlängen des untersuchten Gebietes, ausgehend von einem Wert für λ 546 mμ gleich 1000. Die Zahlen sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Sowohl aus den Zahlen selbst als auch noch besser bei graphischer Darstellung erkennt man, dass der Dispersionsverlauf bei Gasen derselben homologen Reihe nahezu analog ist.

Es ist schon längst bekannt, dass bei den allermeisten organischen Flüssigkeiten und festen Körpern Lichtbrechung und chemische Zusammensetzung in gesetzmässigem Verhältnis zueinander stehen. Dagegen besteht allgemein die Ansicht, dass bei Gasen, auch bei den Verbindungen des Kohlenstoffs, in bezug auf Refraktion und Dispersion die individuellen Eigenschaften vollständig vorherrschen.

Es scheint mir von Interesse zu sein zu untersuchen, ob die von mir für die Dispersion gasförmiger Kohlenwasserstoffe der Methan- und Äthylenreihe nachgewiesene Regelmässigkeit auch bei den höheren Homologen Gültigkeit besitzt und demnach den Charakter einer wirklichen Gesetzmässigkeit hat. In der erstgenannten Reihe liegen genaue Messungen für Isopentan und Hexan innerhalb des Wellenlängenbereiches von 655 bis 215 mμ vor[1]). In der Äthylenreihe ist, so viel ich weiss, nur die Dispersion des Amylens im Ultraviolett untersucht und die Messungen konnten nicht über 250 mμ ausgedehnt werden.

Bei den Gasen ist es wegen der geringen Grösse der Lichtbrechung belanglos, welchen der vorkommenden Refraktionsausdrücke man anwendet. Für Flüssigkeiten und feste Körper kommt häufig die Lorenz-Lorentzsche Formel für die Molekularrefraktion zur Anwendung:

$$MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}.$$

Für die betreffenden flüssigen Kohlenwasserstoffe habe ich nach dieser Formel in gleicher Weise wie für die gasförmigen und für dieselben Wellenlängen die relativen Werte der Dispersion berechnet. Die Zahlenwerte sind in Tabelle 4, die Diagramme in Fig. 2 wiedergegeben.

Die Kurven für die Lichtbrechung in Isopentan und Hexan fallen beinahe vollständig zusammen. Ferner liegen sie zwischen den Kurven, die die Lichtbrechung der drei niedrigsten Homologen darstellen.

Wenn wir annehmen, dass die Molekularrefraktion in der betreffenden Reihe eine additive Eigenschaft innerhalb eines bestimmten Spektralgebietes ist, und die Dispersionskurven fallen für zwei Homologe zusammen, dann müssen sie für alle zusammenfallen. Dies gilt offen-

[1]) H. Voellmy, Z. physikal. Ch. **127**, 305. 1927.

bar mit um so grösserer Genauigkeit, je grösser der Nummernunterschied zwischen den betreffenden Homologen ist. Andernfalls gälte die Additivität nur für ein eng begrenztes Spektralgebiet oder als Grenzfall.

Für die bisher innerhalb des sichtbaren und ultravioletten Spektrums untersuchten fünf Glieder der Methanreihe, von denen drei Gase und zwei Flüssigkeiten sind, ist also der Dispersionsverlauf sehr nahe zusammenfallend. Da die Gesetzmässigkeit um so strenger wird, je höher hinauf man kommt, scheint dieser Verlauf für die ganze Reihe charakteristisch zu sein. Hieraus folgt, dass es gleichgültig ist, ob man beim Vergleich der absoluten Werte für die Lichtbrechung der verschiedenen Homologen die Molekularrefraktion bei einer beliebigen Wellenlänge oder eine geeignete Formelkonstante wählt.

Bei der Berechnung der Molekularrefraktion für die untersuchten Gase stösst man jedoch auf eine Schwierigkeit. Die Lichtbrechung wurde bei 20° bestimmt. Für diese Temperatur liegen meines Wissens keine Dichtebestimmungen vor. Auch sind die Ausdehnungskoeffizienten nicht bekannt[1]). Ich habe deshalb damit gerechnet, dass für jedes der Gase das Verhältnis zwischen der tatsächlichen Dichte und der nach dem Avogadroschen Gesetz berechneten bei 20° dasselbe ist wie bei 0°. Tabelle 5 enthält die für die Methanreihe auf diese Weise errechneten Werte der Molekularrefraktion für λ 656 mμ.

Tabelle 5.

Substanz	MR	Differenz
Methan	6·56	4·72
Äthan	11·28	4·62
Propan	15·90	2 · 4·61
Isopentan	25·12	4·62
Hexan	29·74	

Die Zahlen lassen erkennen, dass die Differenzen vom Äthan—Propan ab konstant sind. Im Gegensatz zu vorliegenden Angaben, z. B. in Hollemans Lehrbuch der organischen Chemie, ist also die Molekularrefraktion eine additive Eigenschaft innerhalb der Reihe vom Äthan an. Für Methan ergibt sich ein Wert, der niedriger ist als der berechnete, aber nur um 1·5%.

Wenn die Molekularrefraktion innerhalb des hier betrachteten Spektralgebietes eine additive Eigenschaft nicht nur in einer homo-

[1]) Nach Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen. Berlin 1931.

logen Reihe, sondern im allgemeinen wäre, würde sich offenbar der Dispersionsverlauf bei höheren Gliedern, z. B. in der Äthylenreihe, immer mehr dem für die Methanreihe charakteristischen nähern. Das vorliegende Beobachtungsmaterial ist zwar ziemlich ärmlich, gibt aber doch einen deutlichen Ausschlag in anderer Richtung. In Fig. 2 sind die Dispersionskurven für Äthylen, Propylen und Amylen dargestellt. Sie fallen nahezu zusammen. Weit davon entfernt, sich an die Kurven der Methanreihe nahe anzuschliessen, zeigt die Amylenkurve eher eine Andeutung kräftigerer Steigung als die beiden anderen Kurven.

Beim Äthylen ist der Unterschied zwischen dem beobachteten und dem berechneten Werte der Molekularrefraktion ungefähr von gleicher relativer Grösse wie beim Methan. Leider liegt meines Wissens keine Bestimmung der Dichte des Propylens vor. Der unter Voraussetzung normaler Dichte aus den Beobachtungen berechnete Wert der Molekularrefraktion ist um 2·5% höher als der additiv berechnete. Diese Zahl kommt der wirklichen Abweichung von den Gasgesetzen sicher sehr nahe.

Das Verhalten von in Palladium gelöstem Wasserstoff.

Von

Karl F. Herzfeld und **Maria Goeppert-Mayer.**

(Eingegangen am 1. 4. 34.)

Nach COEHN ist in Palladium gelöster Wasserstoff wenigstens teilweise in Protonen und Elektronen dissoziiert. J. FRANCK hat die Austrittsarbeit für Protonen berechnet und ihre Grösse mit einer Schwarmbildung in Verbindung gebracht, die der nach DEBYE-HÜCKEL in Elektrolytlösungen vorhandenen entspricht. Die DEBYE-HÜCKELschen Rechnungen für die Energie und Leitfähigkeit werden hier auf die der FERMI-Statistik gehorchenden Elektronen ausgedehnt.

I. Einleitung.

Die hohe Löslichkeit von Wasserstoff in Palladium war schon lange bekannt. COEHNS Entdeckung[1]), dass der elektrische Strom in einem wasserstoffbeladenen Palladiumdraht Wasserstoff mitführt, hat ihn zu der Annahme geführt, dass die Auflösung wenigstens zum Teil eine Dissoziation in Protonen und Elektronen ergibt. FRANCK[2]) hat aus einem Kreisprozess die Arbeit, die nötig ist, um ein gelöstes Proton aus Palladium zu entfernen, zu 11 Volt berechnet und die Ansicht ausgesprochen, dass diese Energie wenigstens teilweise von einer Schwarmbildung der freien Metallelektronen um das Proton herrührt, in Analogie in der DEBYE-HÜCKELschen Theorie[3]) in Ionenlösungen.

Da diese Theorie nur für BOLTZMANNsche Statistik entwickelt ist, soll hier zuerst die thermodynamische Entwicklung für den stromlosen Fall für beliebige Statistiken gegeben werden. Hierauf wird, in Spezialisierung auf den Fall, dass die eine Ionenart nur in geringer Zahl vorhanden ist, die elektrische Beweglichkeit berechnet. Alle Rechnungen sind auf die erste Näherung beschränkt.

II. Berechnung der Schwarmbildung ohne Strom.

Es sei die Konzentration der negativen Ionen (Elektronen) im Durchschnitt n^0_-, ihre Konzentration nahe einem positiven Ion $n^0_- + n'_-$, ihre Konzentration nahe einem anderen negativen Ion

[1]) A. COEHN und K. JÜRGENS, Z. Physik **71**, 179. 1931. [2]) J. FRANCK, Gött. Ber. **2**, Nr. 44. 1933. [3]) P. DEBYE und F. HÜCKEL, Physikal. Z. **24**, 185, 305. 1923.

$n_-^0 + n'_{--}$; natürlich wird n'_{--} negativ sein, da ein negatives Ion die anderen aus seiner Umgebung abstösst. Entsprechende Bezeichnungen gelten für die positiven Ionen. Dann haben wir die folgenden Gleichungen: Erstens die beiden POISSON-Gleichungen in der Umgebung eines positiven und eines negativen Ions.

$$\Delta \psi'_+ = -4\pi e n'_{++} + 4\pi e n'_{-+}, \tag{1}$$

$$\Delta \psi'_- = -4\pi e n'_{+-} + 4\pi e n'_{--}. \tag{1'}$$

Hierbei ist das von der gleichmässigen Verteilung herrührende Potential nicht berücksichtigt.

Ferner hat man als Gleichgewichtsbedingung, dass die Summe der elektrostatischen Energie eines Teilchens und seines chemischen Potentials μ überall konstant ist. Dabei ist (F freie Energie)

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial n}.$$

Also ist z. B. für die negativen Ionen in der Nähe eines positiven

$$-e\psi'_+ + \mu_{-+} = \mu_-^0, \tag{2}$$

da in grosser Entfernung $\psi'_+ = 0$, $n_- = n_-^0$.

Man setzt nun

$$\mu_{-+} - \mu_-^0 = \left(\frac{\partial \mu_-}{\partial n}\right)_0 n'_{-+}$$

und hat

$$-e\psi'_+ + \frac{\partial \mu_-}{\partial n} n'_{-+} = 0 \tag{3}$$

$$+e\psi'_+ + \frac{\partial \mu_+}{\partial n} n'_{++} = 0 \tag{4}$$

und zwei andere Gleichungen. Diese geben, in (1) und (1') eingesetzt,

$$\Delta \psi'_+ - \varkappa^2 \psi'_+ = 0 \qquad \Delta \psi'_- - \varkappa^2 \psi'_- = 0 \tag{5}$$

mit

$$\varkappa^2 = 4\pi e^2 \left\{\left(\frac{\partial \mu_-}{\partial n}\right)^{-1} + \left(\frac{\partial \mu_+}{\partial n}\right)^{-1}\right\}. \tag{6}$$

Die Lösungen sind

$$\psi'_+ = -\psi'_- = e \cdot \frac{e^{-\varkappa r}}{r}. \tag{7}$$

Gehorchen die positiven Ionen der klassischen, die negativen der FERMI-Statistik und ist die Temperatur so tief, dass man die spezifische Wärme der Elektronen vernachlässigen kann, so ist

$$\frac{\partial \mu_+}{\partial n} = \frac{RT}{n_+^0},$$

μ_-^0 ist die Nullpunktsenergie der schnellsten freien Elektronen,

$$\mu_-^0 = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3n_-^0}{8\pi}\right)^{2/3} \tag{8}$$

$$\frac{\partial \mu_-^0}{\partial n} = \frac{2}{3}\frac{\mu_-^0}{n_-^0}. \tag{8'}$$

Da RT etwa 0·03 Volt, μ_-^0 etwa 8 bis 10 Volt entspricht, kann man $\left(\frac{\partial \mu_+}{\partial n}\right)^{-1}$ neben $\left(\frac{\partial \mu_-}{\partial n}\right)^{-1}$ vernachlässigen, wenn $\frac{n_+^0}{n_-^0} \ll \frac{1}{200}$. D. h. falls die Zahl der Protonen kleiner als $^1/_{2000}$ derjenigen der Elektronen ist, kann man sowohl die Abstossung eines Protons auf die anderen als auch die Schwarmbildung von Protonen um ein Elektron vernachlässigen (ob diese letztere Grösse überhaupt Sinn hat, ist von FRANCK diskutiert).

Schreibt man
$$\varkappa_-^2 = 4\pi e^2 \left(\frac{\partial \mu_-}{\partial n}\right)_0^{-1},$$
so wird dann nach (7) und (3)
$$n'_{-+} = \frac{\varkappa_-^2}{4\pi} \frac{e^{-\varkappa r}}{r} \tag{9}$$
und die zusätzliche potentielle Energie ist gleich $e$mal dem Viertel des zusätzlichen Potentials[1]) am Ort des positiven Ions
$$U = \frac{e^2 \varkappa}{4} \tag{10}$$
oder ausgedrückt in Volt $\frac{e\varkappa}{4}$.

Setzt man in Palladium $n_-^0 = 6{\cdot}5 \cdot 10^{22}$, so ergibt sich $\varkappa = 1{\cdot}73 \cdot 10^8\,\mathrm{cm}^{-1}$ oder die Energie 6·2 Volt. Der mittlere Radius $1/\varkappa$ der Elektronenwolke ist 0·58 Å, nur wenig grösser als der erste Bohr-Radius. Die obige Elektronenzahl entspricht einem freien Elektron pro Atom. Nimmt man zwei an, so vergrössert sich $\varkappa$ und die Energie um den Faktor $\sqrt{2}$.

III. Stromdurchgang.

Im Falle eines äusseren elektrischen Feldes E treten zu den Grössen ψ', n' neue Grössen ψ'', n''_{-+} hinzu, die dem Feld in erster

[1]) Es ist vielleicht der Mühe wert, die Rechnung ohne Zuhilfenahme des DEBYEschen Aufladungsprozesses direkt auszuführen. Die Zusatzenergie ist für ein positives Ion
$$U = -e^2 \int \frac{n'_{-+}}{r}\, d\tau - \frac{e}{2} \int \left(\psi' - \frac{e}{r}\right) n'_{-+}\, d\tau + \int (\mu_- - \mu_-^0)\, n'_{-+}\, d\tau .$$
Der erste Summand ist die potentielle Energie zwischen Proton und Elektronenwolke, der zweite die Energie zwischen den Teilchen der Wolke, der dritte die Zunahme der Nullpunktsenergie in der Wolke. Dieser Teil lässt sich durch (2) ausdrücken. Das gibt
$$U = \frac{e}{2} \int \left(\psi' - \frac{e}{r}\right) n'_{-+}\, d\tau = \frac{e^2}{2} \int \frac{e^{-\varkappa r} - 1}{r}\, n'_{-+}\, 4\pi r^2 dr$$
$$- \frac{e^2}{2} \varkappa^2 \int \left(e^{-\varkappa r} - e^{-2\varkappa r}\right) dr = -\frac{e^2}{4}\varkappa = -e e^2 \sqrt{\frac{3\pi n_-^0}{8\mu_-}}.$$
Im klassischen Fall trägt μ nicht zur Energie bei.

Näherung proportional sind. Nach dem in II. Besprochenen vernachlässigen wir jede Schwarmbildung der positiven Ionen, die demnach im Mittel gleichmässig verteilt sind, und ebenso jeden Einfluss des Feldes auf eine etwa vorhandene Grösse n'_{--} (eine gegenseitige Hofbildung der Elektronen), da ja das Feld auf alle etwa daran beteiligten Elektronen gleichmässig wirkt. Man hat dann für die Geschwindigkeiten v, wenn ϱ den Widerstandskoeffizienten bedeutet.

$$v_+ = \frac{e}{\varrho_+}(E - (\operatorname{grad}\psi)_{r=0}). \tag{11}$$

Auf das Elektron, das in der Wolke eines positiven Ions liegt, wirkt ausser dem elektrischen Feld auch das Diffusionsgefälle, das im klassischen Fall einer Kraft pro Teilchen von

$$-\frac{1}{n}RT\frac{\partial n}{\partial x} = -\frac{\partial \mu}{\partial x}$$

entspricht. Da der elektrische Teil der Kraft allgemein $-(-e)\operatorname{grad}\psi$ ist und im Gleichgewicht (2) gilt, folgt für jede Statistik als treibende Kraft[1])

$$-\operatorname{grad}\mu.$$

Die Geschwindigkeit der Elektronen wird dann

$$v_- = \frac{1}{\varrho_-}\left\{-eE + e\operatorname{grad}\psi'' - \left(\frac{\partial \mu_-}{\partial n}\right)\operatorname{grad} n''_{-+}\right\}. \tag{12}$$

Man multipliziere mit n_-, bilde die Divergenz und wende die Kontinuitätsgleichung für die Elektronen an. Das Resultat ist

$$-\frac{\partial n_-}{\partial t} = \frac{1}{\varrho_-}\operatorname{div}\left\{-eEn_- + en_-\operatorname{grad}\psi'' - n_-\frac{\partial \mu_-}{\partial n}\operatorname{grad} n''_{-+}\right\} \tag{12'}$$

$$= -\frac{eE}{\varrho_-}\frac{\partial n}{\partial x} + \frac{en^0_-}{\varrho_-}\Delta\psi'' - \frac{n^0_-}{\varrho_-}\frac{\partial \mu_-}{\partial n}\Delta n''_{-+}$$

mit Annäherungen, die nicht weiter diskutiert zu werden brauchen. E ist in der x-Richtung angenommen. Man fährt nach Debye und Hückel nun so fort[2]). Ein mit der Geschwindigkeit v_+ konstant bewegtes Proton führt seine Elektronenatmosphäre unverändert mit.

---

[1]) Daraus folgt die Verallgemeinerung der Einsteinschen Beziehung für die Diffusionskonstante $D = \frac{RT}{\varrho_+}$ zu $D = \frac{n}{\varrho}\left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_0$.

[2]) L. Onsager (Physikal. Z. **28**, 277. 1927) hat gegen dieses Verfahren den richtigen Einwand erhoben, dass es eine konstante Ionengeschwindigkeit voraussetze, zu deren Erhaltung eine höhere Kraft gehöre. Während uns dieser Einwand für den gewöhnlichen Fall berechtigt erscheint, glauben wir nicht, dass die Vernachlässigung der Brownschen Bewegung an dem Fehler schuld sei, sondern die Tatsache, dass sich ein Ion, das in der Wolke eines anderen liegt, nach (12) eine andere Geschwindigkeit hat als in grosser Entfernung. Im Debyeschen Fall

Führt man daher ein in einem Proton festes Koordinatensystem ein, bezeichnet dieses aber wieder mit x, y, z, so ist das $\frac{\partial}{\partial t}$ in (12′) durch $-v_+ \frac{\partial}{\partial x}$ zu ersetzen. Man erhält dann

$$\frac{1}{n_-^0}(+\varrho_- v_+ + eE)\frac{\partial n'_{-+}}{\partial x} = e\Delta\psi'' - \frac{\partial \mu_-}{\partial n}\Delta n''_{-+} = e\Delta\left(\psi'' - \frac{1}{\varkappa^2}\Delta\psi''\right) \quad (13)$$

unter Benutzung von $$\Delta\psi'' = 4\pi e n''_{-+}. \quad (14)$$

Die geeignete Lösung von (13), die den Bedingungen der Regularität für $r=0$ und des Verschwindens im Unendlichen erfüllt, ist

$$\psi'' = \frac{1}{4\pi n_-^0}\left(E + \frac{\varrho_- v_+}{e}\right)\frac{\partial}{\partial x}\left\{-\frac{1}{r} + \frac{\varkappa}{2}e^{-\varkappa r} + \frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right\}. \quad (15)$$

Das Zusatzfeld zu E, das auf das äussere Ion nach (11) wirkt, ist

$$-\left(\frac{\partial}{\partial x}\psi''\right)_{r=0} = -\frac{\varkappa^3}{24\pi n_-^0}\left(E + \frac{\varrho_- v_+}{e}\right), \quad (16)$$

so dass[1]) $$v_+ = \frac{eE}{\varrho_+}\frac{1-\beta}{1+\beta\varrho_-/\varrho_+}, \qquad \beta = \frac{\varkappa^3}{24\pi n_-^0}. \quad (17)$$

ϱ_+/ϱ_- ist wohl kleiner als 1. Das Zusatzfeld (16), das stets negativ ist (bremsend wirkt), besteht aus den beiden Teilen $-\beta E$ und $\frac{-\beta\varrho_- v_+}{e}$.

Es scheint uns, dass man dies so auslegen kann: $-\beta E$ rührt von der Verzerrung der Elektronenhülle durch das äussere Feld her (sie

---

liegt jedes Ion in der Wolke eines anderen. Hier aber sind wir berechtigt, nur Elektronenwolken um die Protonen anzunehmen (v_- ist daher nicht konstant), während die positiven Ionen als überall im gleichen Feld betrachtet werden können. Wir begehen daher keinen Fehler, wenn wir v_+ als konstant ansehen. Die Methode, die Onsager anwendet, haben wir nicht auf unseren Fall allgemeiner Statistik übertragen können. Wenn man seine Grundgleichung (loc. cit., S. 279)

$$n_i n_{jt} = n_j n_{it}$$

für den stromlosen Fall in der Form schreibt $n_-^0(n_+^0 + n'_{+-}) = n_+^0(n_-^0 + n'_{-+})$, so erhält man $n_-^0 n'_{+-} = n_+^0 n'_{-+}$, während unsere Formeln (3) und (4) zu

$$\frac{\partial \mu_+}{\partial n} n'_{+-} = \frac{\partial \mu_-}{\partial n} n'_{-+}$$

führen, die nur für $\mu = RT \ln n$ mit der obigen übereinstimmen.

[1]) Setzt man in Onsagers Formeln (31) und (32) (loc. cit., S. 284) $n_+ \ll n_-$, so hält man für das Zusatzfeld

$$-\frac{\varkappa^3 E}{24\pi n_-}\frac{1}{1+\frac{1}{2}\left(\sqrt{\frac{\varrho_+}{\varrho_+ + \varrho_-}} - 1\right)}$$

was bei kleiner Beweglichkeit der Protonen, $\varrho_- \ll \varrho_+$, mit (16) übereinstimmt, für $\varrho_- = \varrho_+$ die Beweglichkeit mit $1 - 1{\cdot}17\,\beta$ gegen $\frac{1-\beta}{1+\beta}$ nach (17) multipliziert.

wird in der Richtung des Elektronenstroms mitgeführt und dies zieht das positive Ion entgegen der Feldrichtung). Dieser Effekt würde auch dann vorliegen, wenn das positive Ion festläge ($\varrho_+ = \infty$, $v_+ = 0$). Der Anteil $\frac{-\beta \varrho_- v_+}{e}$ rührt von der Bewegung des Protons her, die bewirkt, dass sich vor dem Ion die Atmosphäre nicht schnell genug bildet, hinter ihm nicht schnell genug verschwindet. Wenn das wahr ist, sollte diese Bremsung auch für die BROWNsche Bewegung und Diffusion des Protons vorhanden sein.

Bildet man dann, einem Vorschlag von FRANCK folgend, das Verhältnis der Beweglichkeit im elektrischen Feld zur Diffusionskonstante, so erhält man nach NERNST

$$\frac{u}{D} = e_{\text{eff}} = e(1-\beta).$$

B. DUHM, ein Schüler FRANCKS, hat das Verhältnis der Beweglichkeit des Wasserstoffs im elektrischen und im Diffusionsstrom untersucht. Seine provisorischen Resultate für den obigen Quotienten sind etwa $e\,0{\cdot}01$.

Mit einem Elektron pro Atom wird $\beta = 1{\cdot}06$, mit zwei Elektronen, da $\beta \sim \frac{1}{\sqrt{n}}$, $0{\cdot}75$. Dieselben Zahlen erhält man nach Anm. 1, S. 207. für $\varrho_-/\varrho_+ = 0$. Da die Leitfähigkeit auf die Zahl der freien Elektronen keinen Einfluss haben kann, andererseits $1-\beta$ wohl positiv sein muss, so ist offenbar für Werte von β nahe 1 die berechnete erste Näherung nicht hinreichend und höhere Näherungen sorgen dafür, dass das Zusatzfeld stets (absolut genommen) kleiner bleibt als E.

Im obigen ist keine Kraft angesetzt analog der in Lösungen vorhandenen „elektrophoretischen" Kraft, die auf der hydrodynamischen Mitführung des Wassers beruht. Denn man kann keine Reibung zwischen Protonen und Elektronen annehmen; ebenso scheint es uns, dass der Elektronenstrom die Gitterschwingungen, denen allein der Reibungswiderstand der Protonen zu verdanken ist, nicht im Sinne einer Erhöhung dieses Widerstands beeinflussen kann.

Baltimore (Md. U.S.A.), Physikalisches Laboratorium Johns Hopkins University.

Studien zum RAMAN-Effekt[1]).

Mitteilung XXXII. Die RAMAN-Spektren der Paraffine.

Von

K. W. F. Kohlrausch und F. Köppl.

(Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 4. 34.)

Es werden die RAMAN-Spektren der unverzweigten Paraffine von Propan bis Dodekan mitgeteilt, ferner die von Cyclopropan, *i*-Butan, Tetramethylmethan. Es wird gezeigt, dass — soweit ausgearbeitete Theorien vorliegen — das Zentralkraftmodell die Beobachtungen nicht beschreiben kann, das Valenzkraftmodell nur dann, solange keine Verzweigungen auftreten. Die Frequenzen der C—C-Kette überschreiten den Wert 1100 cm^{-1} nicht; Frequenzen höheren Wertes müssen in den Paraffinen $\delta(CH)$-Schwingungen zugeordnet werden. Die C—C-Valenzfederkraft nimmt bei zunehmender Verzweigung (Ersatz der H-Atome in C—CH_3 durch Methylgruppen) ab. Die Spektren der unverzweigten Paraffine zeigen von Pentan bis Dodekan grosse Einfachheit und Regelmässigkeit; sie entsprechen vollkommen den Kettenspektren in einfach substituierten Paraffinen. Wie diese weisen sie eine Deformationsfrequenz auf, deren Wert mit Verlängerung der Kette systematisch abnimmt, sowie eine Valenzfrequenz, die für gerade und ungerade Ketten oszillierend kleinere und grössere Werte annimmt. Es wird die Zuordnung einiger Linien zu bestimmten Schwingungsformen versucht und auf die Schwierigkeiten verwiesen, die sich beim Vergleich zwischen der aus Symmetriebetrachtungen zu gewinnenden Erwartung und dem experimentellen Befund ergeben.

Einleitung.

In Mitteilung XXX[2]) haben wir durch Vergleich der Schwingungsspektren von Molekülen der Form $R \cdot CO \cdot X$ (mit $X = H$, Cl, CH_3, OH, OCH_3, OC_2H_5, $O \cdot CO \cdot R$ und mit $R = C_sH_{2s+1}$) die zu den Schwingungen der Kette R gehörigen Frequenzen isolieren können; diese so ausgesonderten Kettenspektren wiesen Eigentümlichkeiten auf, die einerseits für die Länge, andererseits für die Gerad- oder Ungeradzähligkeit der Kette R charakteristisch waren. Ganz ähnliche Verhältnisse konnten wir auch aus den von WOOD und COLLINS[3])

[1]) XXXI. Mitteilung: K. W. F. KOHLRAUSCH, Monatsh. Chem. **63**, 427. 1933.
[2]) K. W. F. KOHLRAUSCH und F. KÖPPL, Z. physikal. Ch. (B) **24**, 370. 1934.
[3]) R. W. WOOD und G. COLLINS, Physic. Rev. **42**, 386. 1932.

mitgeteilten Messungen an den Alkoholen $R \cdot OH$ herauslesen. Ein Vergleich mit den Schwingungsspektren der Paraffine C_sH_{2s+2} selbst war jedoch nicht möglich, da das diesbezüglich vorhandene Beobachtungsmaterial (Literatur siehe Anhang) mit wenigen Ausnahmen offenbar mangelhaft war: Mangelhaft sowohl in bezug auf Vollständigkeit als auf Vergleichbarkeit; auch schien es uns zu wenig gesichert, dass die verwendeten Substanzen frei von Isomeren waren.

Die Paraffinspektren sind nun nicht nur zu Vergleichszwecken qualitativer Art wichtig. Sie nehmen auch in theoretischer Hinsicht eine Art Schlüsselstellung ein, da es sich bei ihnen um Körper handelt, die insofern besonders einfach zusammengesetzt sind, als nur die Gruppen C, CH, CH_2, CH_3 an ihrem Aufbau beteiligt sind; in erster Näherung kann man diese als gleich schwer auffassen und ferner in diesem Fall noch am ehesten die ANDREWSsche vereinfachende Annahme von der Gleichheit aller auftretenden Valenz- bzw. Deformationskräfte verwirklicht erwarten. Es handelt sich also um Körper, die einer näherungsweisen theoretischen Behandlung besonders leicht zugänglich sein dürften.

Wir haben daher die Spektren der Paraffine neu aufgenommen und dabei durchwegs mit synthetisch hergestellten Substanzen gearbeitet, um der nicht geringen Gefahr von Verunreinigung durch Isomere möglichst zu begegnen. — Die Herstellungs- und Reinigungsprozesse, die Aufnahmsbedingungen, der spektrale Befund, die einschlägige Literatur, alles dies wurde wie gewöhnlich in den Anhang verlegt. Beobachtet wurde an folgenden gesättigten Kohlenwasserstoffen: Propan und Cyclopropan, n- und i-Butan, n-Pentan und Tetramethylmethan; ferner an normalen Hexan, Heptan, Octan, Nonan, Dekan, Undekan, Dodekan; schliesslich noch an n-Heptylchlorid und Bromid. Der Vollständigkeit halber wurden im Anhang auch die derzeit besten Beobachtungsergebnisse an Äthan und i-Pentan aufgenommen.

Diskussion der Ergebnisse.

Bei der Besprechung der experimentellen Ergebnisse sollen die Substanzen in zwei Gruppen geteilt werden: Die erste Gruppe umfasst die Moleküle Äthan, Propan, Cyclopropan, n-Butan, i-Butan, Tetramethylmethan; das sind Systeme mit 3 bis 5 Massen-„Punkten" (Gruppen C, CH, CH_2, CH_3), für die der Zusammenhang zwischen Modellschwingung und Frequenzhöhe bereits theoretisch hergestellt ist, sei es für das „Valenzkraft"- sei es für das „Zentralkraft"-Modell.

(S.R.E.[1]), Kapitel VI.) Die zweite Gruppe umfasst die normalen Kohlenwasserstoffketten von *n*-Pentan bis *n*-Dodekan; über deren Spektren lassen sich derzeit nur jene Voraussagen über Zahl und Eigenschaften der Frequenzen machen, die aus der Zahl der beteiligten Gruppen und aus der wahrscheinlichen Symmetrie der Anordnung abzuleiten sind.

1. Gruppe.

§ 1. Äthan H_3C-CH_3. Im Frequenzbereich unter 1500 cm^{-1}, auf welchen die weitere Diskussion beschränkt sein soll, wurden von den einzelnen Beobachtern (Literaturangaben im Anhang) folgende Linien gemessen:

	ω_1	$\delta\,(CH)$
Daure (flüssig)	990 (m)	1460 (s)
Bhagavantam (gasförmig)	993 (5)	—
Lewis (gasförmig)	993 (3)	1344 (00)

Das Coblentzsche Absorptionsspektrum des gasförmigen Äthans zeigt in diesem Bereich eine starke Bande bei 1460, eine weitere kräftige bei 838 und schwache Absorptionsstellen bei 820, 800 und 758 cm^{-1}. Die zu 993 gehörige Schwingung ist also optisch inaktiv in Übereinstimmung mit der Auffassung, dass es sich dabei im wesentlichen um die Valenzschwingung der beiden gleich schweren und gleich geladenen (Dipolmoment $\mu=0$) CH_3-Gruppen mit der Masse 15 handle. Die Valenzfederkraft f berechnet sich daraus bekanntlich (S.R.E., S. 154) zu $f=4{\cdot}32\cdot10^5$ Dyn/cm.

Unerwarteterweise findet nur Daure die zur CH_3-Gruppe gehörige Deformationsfrequenz $\delta\,(CH)=1460$, die sich im Ultrarot kräftig bemerkbar macht und beim nächsten Homologen, beim Propan, auch im Raman-Spektrum eine starke Linie liefert. Schwer verständlich erscheint auch das Auftreten einer Absorptionsbande bei 838 cm^{-1}; sie als eine CH-Deformationsfrequenz anzusehen[2]), ist ein Ausweg, der gegen alle sonstige Erfahrung ist.

§ 2. Propan $H_3C\cdot CH_2\cdot CH_3$. Für das Raman-Spektrum der verflüssigten Substanz liegen folgende Ergebnisse vor:

	ω_2	ω_1		ω_3	ω_5		$\delta\,(CH)$
Daure	—	870 (m)	940 (s)	1050 (s)	—	—	1450 (6)
Bhagavantam	377 (2)	867 (10)	—	1055 (2b)	1155 (2)	—	1453 (4)
K. K. (Anhang)	373 (1b)	867 (8)	—	1053 (3b)	1149 (2s!)	1278 (1)	1450 (6b)

[1]) „S.R.E." als Abkürzung für das Buch „Der Smekal-Raman-Effekt" von K. W. F. Kohlrausch. Springer, Berlin 1931. [2]) Vgl. etwa die Diskussion bei E. Bartholomé und E. Teller, Z. physikal. Ch. (B) **19**, 366. 1932.

Unsere Beobachtungen bestätigen BHAGAVANTAMS Befund bezüglich der Realität der Linie $\omega_2 = 375$ und des Fehlens der Linie bei 940.

Ebenso wie im Falle des Äthans führt auch hier der Vergleich mit dem kürzlich von BARTHOLOMÉ[1]) gemessenen Ultrarotspektrum zu Schwierigkeiten; es ergab sich in Absorption: 735 (5) [?], 750 (6) [$2\omega_2$], 865 (3) [ω_1]; 930 (5) [?]; 1060 (3) [ω_3]; 1170 (5) [ω_5?]; 1450 (10) [$\delta(CH)$]; 1730 (1) [$2\omega_1$]. In runden Klammern ist die relative Intensität, in eckigen Klammern ein möglicher Zusammenhang mit den Linien des RAMAN-Spektrums angegeben; zwei Absorptionsstellen (bei 735 und 930) bleiben unverständlich.

Wenn man versucht, die im RAMAN-Spektrum beobachteten Frequenzen zur Ermittlung von Valenzwinkel und Kraftkonstanten zu verwenden, dann ergibt sich folgendes: Propan wird als symmetrisches gewinkeltes Dreiecksmodell angesehen; nach Frequenzhöhe und Intensität beurteilt hat man ω_1 bzw. ω_2 als symmetrische Valenz- bzw. Deformationsschwingung (vgl. z. B. Fig. 2), ω_3 oder ω_5 als antisymmetrische Valenzschwingung aufzufassen. Zur Berechnung der Molekülkonstanten kann man die Formeln der Zentralkraft- oder des Valenzkraft-Systemes (S.R.E., Kapitel VI) benutzen.

Das Zentralkraftsystem versagt zur Beschreibung; bei vorgegebenen ω_1 und ω_2 und reellen Werten des Valenzwinkels muss ω_3 die Bedingung erfüllen:

$$\omega_3^2 < p\,(\omega_1^2 + \omega_2^2) - \sqrt{4\,(p^2-1)\,\omega_2^2\omega_3^2} \quad \text{mit} \quad p = \frac{M+2m}{M}.$$

Es müsste ω_3 kleiner sein als 980 cm^{-1}, was weder bei $\omega_3 = 1054$ noch $\omega_5 = 1152$ der Fall ist.

Mit den Formeln des Valenzkraftsystems lässt sich nach LECHNER[2]) eine vernünftige Beschreibung erzielen, vorausgesetzt, dass ω_5 nicht verwendet wird. Mit den für ω_1, ω_2, ω_3 gegebenen Werten erhält LECHNER:

Valenzwinkel	$\alpha = 116\,^1/_2{}^\circ$
Valenzfederkraft	$f = 3{\cdot}84 \cdot 10^5$
Valenzwinkelspannung . .	$2d = 0{\cdot}34 \cdot 10^5$

Somit können die Frequenzen oberhalb 1050 nicht Schwingungen der $C-C$-Kette zugeordnet, sondern müssen wohl als CH-Deformationsfrequenzen angesehen werden.

---

[1]) E. BARTHOLOMÉ, Z. physikal. Ch. (B) **23**, 152. 1933. [2]) F. LECHNER, Wien. Ber. **141**, 291. 633. 1932; Wien. Anzeiger 1933, Nr. 14; Diss., Graz 1934.

§ 3. Cyclopropan C_3H_6. Die experimentellen Angaben sind:

	$\omega_{2,3}$	ω_1	$\vartheta(CH)$
Lespieau-Bourguel-Wakeman	867 (m, b),	1188 (s. st.),	1439 (s)
K. K. (Anhang)	864 (7 b),	1184 (12),	1453 (2 b)

Nach dem Zentralkraftsystem (S.R.E., S. 172) sollte für das Modell eines gleichseitigen Dreieckes gelten:

$$\left.\begin{aligned} n_1^2 &= 3\,\frac{f}{m} \\ n_{2,3}^2 &= \frac{3}{2}\,\frac{f}{m} \end{aligned}\right\} \text{ daher } \frac{\omega_1}{\omega_{2,3}} = \sqrt{2} = 1{\cdot}414\,; \text{ beobachtet wurde aber } \frac{\omega_1}{\omega_{2,3}} = 1{\cdot}374\,.$$

Nach dem Valenzkraftsystem (Lechner) sollte gelten:

$$\left.\begin{aligned} n_1^2 &= 3\,\frac{f}{m} \\ n_{2,3}^2 &= \frac{3}{2}\,\frac{f+3d}{m} \end{aligned}\right\} \text{ daraus ergibt sich } f = 3{\cdot}85 \cdot 10^5;\ 2\,d = 0{\cdot}17 \cdot 10^5\,.$$

Das Valenzkraftsystem hat durch Einführung der zweiten Materialkonstante grössere Anpassungsfähigkeit. ω_1 ist eine Pulsationsbewegung, $\omega_{2,3}$ eine zweifach entartete Schwingung.

Ein gleichseitiges Dreieck hätte die Symmetrie C_{3h}; die totalsymmetrische Pulsationsbewegung sollte zu einer polarisierten ($\varrho < {}^6/_7$) Raman-Frequenz ω_1 führen, während die entartete Schwingung mit der Frequenz $\omega_{2,3}$ im Raman-Effekt verboten sein bzw. höchstens mit der Intensität eines Obertones auftreten sollte (Placzek). Davon ist keine Rede; $\omega_{2,3}$ ist eine kräftige Linie, allerdings verwaschen und bandartig. Vermutlich ist die Symmetrie gestört, ohne dass es jedoch noch zu einer beobachtbaren Aufspaltung von $\omega_{2,3}$ in die beiden Dreiecksschwingungen ω_2 und ω_3 kommt. Ob diese Symmetriestörung aber auf den Einfluss der Nachbarmoleküle oder auf eine Eigentümlichkeit des C-Atomes zurückzuführen ist, kann nicht entschieden werden. Wahrscheinlicher erscheint uns die letztere Ursache mit Rücksicht darauf, dass Cabannes und Rousset[1]) z. B. bei $HC \cdot Cl_3$ und $HC \cdot Br_3$, nicht aber bei $P \cdot Cl_3$ deutliche Abweichungen von den bei völliger Symmetrie zu erwartenden Polarisationseigenschaften der Raman-Linien beobachten konnten.

Messungen im Ultrarot sind, soweit wir wissen, noch nicht durchgeführt worden.

---

[1]) J. Cabannes und A. Rousset, Ann. Physique **19**, 229, 1933.

§ 4. *n*-Butan $H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Die von den einzelnen Beobachtern im Frequenzgebiet unter 1500 cm^{-1} beobachteten RAMAN-Linien sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Wie man sieht, herrscht im allgemeinen gute Übereinstimmung. Nur war uns aufgefallen, dass das Intensitätsverhältnis für die Linien $\omega_1 = 834$ und $\omega_1' = 788$ bei den einzelnen Autoren variiert (10:4, 6:2, 8:2). Da nun an dieser Stelle die stärkste Linie des Isobutans liegt, war die Möglichkeit einer Verunreinigung durch Isomere nicht von der Hand zu weisen; jedoch zeigte der Vergleich zweier Aufnahmen, zwischen denen eine energische neuerliche Reinigung der Substanz lag, auch nicht die Spur einer Veränderung der relativen Intensität.

Tabelle 1. Vergleichstabelle zu *n*-Butan.

	I	II	III		I	II	III
—	—	—	222 (0?)	ω_5'	983 (3)	980 (1)	978 (1)
ω_2	320 (0)	338 (0)	319 ($^1/_2$)	ω_3	1060 (6)	1058 (3)	1057 (4b)
ω_2'	430 (6)	428 (3)	426 (5)	ω_3'	1067 (0)	1070 (0)	—
ω_1'	793 (4)	787 (2)	785 (2)	$\delta(CH)$	1146 (4)	1149 (1)	1145 (2)
ω_1	834 (10)	832 (6)	838 (8)	$\delta(CH)$	1303 (3b)	1293 (1b)	1302 (2b)
ω_5	960 (3)	951 (1)	952 (1)	$\delta(CH)$	1453 (4)	1450 (3b)	1450 (7sb)

I: BHAGAVANTAM; II: MURRAY-ANDREWS; III: K. K. (Anhang).

Im Ultrarot sind nach COBLENTZ folgende Absorptionsstellen des gasförmigen *n*-Butans vorhanden: 689 (3), 750 (2), 833 (4) [ω_1], 892 (1), 951 (4) [ω_5], 1004 (3), 1042 (1) [ω_3], 1132 (4) [$\delta(CH)$], 1205 (4), 1281 (2) [$\delta(CH)$], 1432 (8) [$\delta(CH)$]. Ob sich die in den eckigen Klammern versuchte Zuordnung zu den Werten der Tabelle 1 in allen Fällen aufrechterhalten lässt, erscheint fraglich; man müsste einen Teil der ultraroten Frequenzen als systematisch (um 20 cm^{-1}) erniedrigt ansehen. Es ist anzumerken, dass keine der in Tabelle 1 mit ω' bezeichneten Linien im Absorptionsspektrum der gasförmigen Substanz auftritt.

Wird Butan als eben und symmetrisch gebaut angesehen, dann hat das Molekül in der Zickzackform die Symmetrie C_{2h}, in der Wannenform C_{2v}. Im ersteren Falle (vgl. auch Tabelle 7) sollten von den sechs zu erwartenden Frequenzen drei RAMAN-aktiv [$\varrho < {}^6/_7$], aber optisch inaktiv und drei andere im RAMAN-Effekt verboten, aber optisch aktiv sein; bei der Wannenform (Symmetrie C_{2v}) sollten alle Frequenzen sowohl im RAMAN-Spektrum als in Absorption auftreten.

Hat das ebene Butan Zickzackform, dann sollten also im Gebiet der Kettenfrequenzen, nur drei RAMAN-Linien auftreten; beschränkt man sich aber nach dem im § 2 für Propan Gesagten nur auf das Gebiet unter 1100 cm^{-1}, so findet man nach Tabelle 1 bereits sieben bis neun Linien. Selbst wenn wegen mangelnder Symmetrie alle Frequenzen erlaubt wären, könnte man eine so grosse Zahl von Linien für nur eine Molekülform nicht verstehen. Wir haben daraus schon vor langem[1]) geschlossen, dass es auch im Butan durch die freie Drehbarkeit zur Ausbildung von mindestens zwei verschiedenen Raumformen kommen muss. Nach dem eben Gesagten würde das Vorhandensein der Zickzack- neben der Wannenform in der Tat das Auftreten von insgesamt fünf Valenz- und vier Deformationsfrequenzen erklären, womit man, wenigstens der Linienzahl nach, auskommen würde.

Ohne Rücksicht auf die Auswahlregeln, die ja, wie das Beispiel des Cyclopropans (§ 3) gezeigt hat, trotz ungefährer Symmetrie nicht streng eingehalten zu werden brauchen, hat F. LECHNER versucht, ob eine näherungsweise Beschreibung des Butanspektrums mit Hilfe der Formeln des Valenzkraftsystems möglich ist. Nach einer ausführlichen Diskussion der möglichen und widersinnigen Zuordnungen kommt er in seiner nicht veröffentlichten Dissertation zu folgendem Ergebnis:

Mit den Molekülkonstanten:

Zickzackform: $\alpha = 116^1/_2°$; $f_{12} = 3{\cdot}91$; $f_{23} = 3{\cdot}08$; $2d = 0{\cdot}53 \cdot 10^5$
Wannenform: $\alpha = 114^1/_2°$; $f_{12} = 3{\cdot}80$; $f_{23} = 3{\cdot}46$; $2d = 0{\cdot}58 \cdot 10^5$

führt die Theorie zu den Frequenzen:

Zickzack: $\omega_1 = 834$; $\omega_2 = 320$; $\omega_3 = 1060$; $\omega_4 = 250$; $\omega_5 = 960$
Wanne: $\omega_1' = 793$; $\omega_2' = 430$; $\omega_3' = 1067$; $\omega_4' = 185$; $\omega_5' = 983$

f_{12} gilt für die Bindung $H_3C{-}CH_2$; f_{23} für die Bindung $H_2C{-}CH_2$. Da er nur die ebenen Schwingungsformen berücksichtigt, fehlen die zur Ebene senkrechten Deformationsfrequenzen ω_6 und ω_6'; die von der Theorie erwarteten Linien ω_4 und ω_4' wurden nicht beobachtet. Ob die bei der getroffenen Zuordnung bemerkbaren Härten in den Intensitätsverhältnissen sowie die Nichtberücksichtigung der Auswahlregeln unüberwindbare Einwände gegen dieses überraschend positive Ergebnis von LECHNERS Rechnungen sind, wird man vielleicht besser

[1]) Vgl. z. B. K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physikal. Ch. (B) 18, 61. 1932.

beurteilen können, wenn die in Vorbereitung befindlichen Polarisationsmessungen zu eindeutigen Ergebnissen führen sollten. Von der Berücksichtigung der Ultrarotmessungen (vgl. Fig. 3) wird man sich wohl nicht viel zur Aufklärung erhoffen dürfen, wenn die diesbezüglichen Verhältnisse schon in so einfachen Fällen wie bei Äthan und Propan undurchsichtig sind.

Von den Ergebnissen LECHNERS sei noch besonders die Aussage der Theorie über die Frequenz ω_5 in der Zickzackform hervorgehoben. Sie lässt sich aus der Säkulargleichung abspalten und hängt nur von $f_{1,2}[f_{12}=f_{34}]$, aber nicht von f_{23}, f_{14}, und nicht von d ab. Bei der zugehörigen Bewegung werden nur die Abstände C_1-C_2 und C_3-C_4 geändert, während die Abstände C_2-C_3, C_1-C_4 sowie die Winkel unverändert bleiben. Die zugehörige Schwingungsform ist daher die in Fig. 2 unter „Butan ω_5" angegebene. Eine solche Form kann sich in allen Ketten mit gerader Gliederzahl ausbilden; etwa in Oktan:

Auch aus der Determinantengleichung der höheren Homologen gerader Gliederzahl lässt sich diese Schwingung mit allen oben angegebenen Eigenschaften isolieren, wenn für alle dabei beanspruchten Bindungen der Wert für f/μ der gleiche ist; das angenäherte Zutreffen dieser Bedingung ist wohl auch zu erwarten. Allerdings handelt es sich dabei um eine antisymmetrische Schwingung, die im RAMAN-Effekt verboten sein sollte; doch scheint dieses Verbot schon beim einfachsten Fall, beim Butan, durchbrochen zu werden. Wir kommen weiter unten noch einmal auf diese Schwingung zu sprechen.

§ 5. *i*-Butan $HC\cdot(CH_3)_3$. Die Beobachtungsergebnisse sind:

	ω_2	ω_4	ω_1	ω_3
BHAGAVANTAM . . .	372 (4b)	436 (2)	796 (10)	967 (5b)
K. K. (Anhang) . . .	370 (4b)	438 (1)	794 (9)	962 (4b)
		ω_5	$\delta(CH)$	$\delta(CH)$
BHAGAVANTAM . . .	—	1177 (5b)	1355 (4b)	1453 (10b)
K. K. (Anhang) . . .	1098 (1b)	1168 (4sb)	1322 (3b)	1452 (7b)

Als höhensymmetrische Pyramide angesehen hat ein Modell $X\cdot Y_3$ vier verschiedene Frequenzen, die alle sowohl im RAMAN- als im

Ultrarotspektrum auftreten sollten. ω_1 und ω_2 gehören zu totalsymmetrischen (Depolarisationsgrad $\varrho < {}^6/_7$), ω_3 und ω_4 zu zweifach entarteten ($\varrho = {}^6/_7$) Schwingungen. Weder Ultrarot- noch Polarisationsmessungen sind uns bekannt; wir sind daher bezüglich der Zuordnung auf die unsicheren Intensitätskriterien und auf die Verträglichkeit mit der ebenso unsicheren Theorie angewiesen.

Das Zentralkraftsystem versagt vollkommen bei dem Versuch, die beobachteten Frequenzen auf die Raumform XY_3 zurückzuführen. Auch das Valenzkraftsystem gibt keine vollständige, immerhin aber eine noch angenäherte Beschreibung, vorausgesetzt wiederum, dass die Frequenz ω_5 nicht als Kettenschwingung aufgefasst wird.

Der Winkel β zwischen Höhe und Kante der Pyramide wird (übrigens gleichartig nach den Formeln beider Systeme) leicht aus dem Quadrat des Verhältnisses $\omega_3\omega_4/\omega_1\omega_2$ gefunden zu $\beta = 70° 10'$, ein Wert, der um weniges kleiner ist, als der tetraederförmigen Struktur entsprechen würde. Bei Verwendung der bekannten Werte für ω_3 und ω_4 berechnet man dann:

$$f = 3{\cdot}08,\ 2d = 0{\cdot}96 \cdot 10^5.$$

Berechnet man nun bei Kenntnis von β, f und d die beiden andern Frequenzen, so erhält man

$$\omega_1 = 751 \text{ statt } 796$$
$$\omega_2 = 395 \text{ statt } 372$$

also nur ungefähre Übereinstimmung. Immerhin dürfte sie noch hinreichen zu der Aussage, dass $\omega_5 = 1172$ nicht als zur C–C-Bindung gehörig, sondern anscheinend als $\delta(CH)$-Frequenz anzusehen ist.

§ 6. Tetramethylmethan; $C(CH_3)_4$. Die Beobachtungen im Raman-Spektrum ergaben:

	ω_2	ω_4	ω_1	
Kohlrausch-Barnés . . .	332 (1);	—	732 (5);	794 (2);
Rank	336 (10);	415 (3);	734 (20);	—
K. K. (Anhang)	319 (4b);	416 (1);	728 (10);	790 (2b);
	ω_3	ω_5	$\delta(CH)$	
Kohlrausch-Barnés . . .	920 (3b);	1242 (2b);	1448 (4b)	
Rank	925 (15b);	1253 (20b);	1456 (15)	
K. K. (Anhang)	917 (7b);	1247 (7b);	1450 (8b)	

Gegenüber unserer ersten Aufnahme (Kohlrausch und Barnés) hat Rank eine merkliche Verbesserung erreicht; erstens konnte er die

erwartete, aber von uns zunächst nicht beobachtete Linie ω_4 nachweisen und zweitens zeigen, dass bei sorgfältiger Herstellung der Substanz die Linie 794 fehlt; sie ist offenbar einer Verunreinigung durch Isobutan zuzuschreiben. Da dieser RANKsche Befund für die Deutung des CX_4-Spektrums wichtig ist, haben wir die Aufnahme an einer Substanz wiederholt, die in möglichst enger Anlehnung an die von RANKS chemischen Mitarbeitern (Literatur siehe Anhang) beschriebene präparative Methodik hergestellt war. Es ist uns trotzdem nicht gelungen, das Auftreten der Linie 790 zu verhindern, wohl aber war ihre relative Intensität gegenüber der ersten Aufnahme merklich herabgesetzt.

Weder die Formeln des Zentralkraftsystems (S.R.E., S. 213 mit $P=0$), noch die des Valenzkraftsystems (LECHNER, loc. cit.) ergeben für die einfache Pulsationsschwingung ω_1, für die zweifach entartete Schwingung ω_2 und die beiden dreifach entarteten Schwingungen ω_3, ω_4 Wertekombinationen, die mit den beobachteten Werten in Übereinstimmung zu bringen sind. Wohl aber ist dies, wenigstens angenähert, mit Hilfe des DENNISONschen Modelles (S.R.E., S. 213 mit $P \neq 0$) möglich; eine noch bessere Beschreibung gestatten die von UREY und BRADLEY[1]) gewählten Voraussetzungen über das Kraftfeld, wobei Valenzwinkelspannungen und Zentralkräfte vorgesehen sind. Dabei sinkt der Wert der Valenzfederkraft zwischen zentralem C und Substituent CH_3 auf $f=2{\cdot}03 \cdot 10^5$; das ist weniger als die Hälfte des für Äthan (§ 1) nötigen Wertes.

Ob die getroffene Zuordnung, bei der die Linie 792 als Störung durch Verunreinigung, $\omega_5=1247$ nicht als $C-C$-Frequenz, sondern als $\delta(CH)$-Schwingung, $\omega_2=330$ als zweifach entartete Schwingung angesehen wurde, richtig ist, muss dahingestellt bleiben. Polarisationsmessungen werden nicht viel helfen, weil sowohl ω_2 als ω_4 depolarisiert sein sollen. Absorptionsbeobachtungen allerdings könnten eine Entscheidung bringen, weil ω_2 zum Unterschied von ω_4 optisch inaktiv sein muss; jedoch ist die Hoffnung auf eine dezidierte Aussage der Ultrarotbeobachtung über Absorptionsstellen so grosser Wellenlänge nur gering.

§ 7. Die Summenregel. Eine gewisse Stütze für die Richtigkeit der in den § 2 bis 6 getroffenen Zuordnungen bietet der Umstand, dass sich als Folge eine Regelmässigkeit ergibt, der sich alle be-

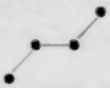
[1]) H. C. UREY und C. A. BRADLEY, Physic. Rev. 38, 1969. 1931.

sprochenen Spektren fügen und die man als „Summenregel" bezeichnen könnte[1]). Sie besagt, dass

$$\frac{1}{s-1}\Sigma\omega_i^2 = \text{const} \quad \text{oder} \quad \bar{\omega} = \sqrt{\frac{1}{s-1}\Sigma\omega_i^2};$$

$\bar{\omega}$ ist eine für die C—C-Ketten charakteristische Frequenz. Bei der Summenbildung sind die Frequenzen von zwei- oder dreifach entarteten Schwingungen zwei- bzw. dreimal zu zählen; $s-1$ ist die Zahl der gleichartigen Valenzbindungen. Die Tabelle 2 zeigt, dass der mittlere Fehler für $\bar{\omega}$ nur $\pm 1\,\%$ beträgt, die empirische Regel also recht gut erfüllt ist; angegeben sind die verwendeten Frequenzwerte sowie in runden Klammern der Grad der Entartung; die in eckige Klammern gesetzten Frequenzwerte wurden nur gerechnet, nicht beobachtet.

Tabelle 2. Die Summenregel.

	Äthan	Propan	Cyclopropan	n-Butan		i-Butan	Tetramethylmethan
							
ω_1	993 (1)	867 (1)	1187 (1)	835 (1)	788 (1)	795 (1)	732 (1)
ω_2		375 (1)	864 (2)	326 (1)	428 (1)	371 (1)	332 (2)
ω_3		1053 (1)		1058 (1)	1068 (1)	965 (2)	921 (3)
ω_4				[250] (1)	[185] (1)	437 (2)	416 (3)
ω_5				954 (1)	980 (1)		
ω_6				? (1)	? (1)		
$\bar{\omega}$	993	1000	983	979	990	1003	978

Der Sinn dieser Regel lässt sich qualitativ veranschaulichen, wenn man auf die Formeln des Zentralkraftsystems zurückgreift; in diesem ist die Summe der Frequenzquadrate unabhängig von der Winkelung (Radaković)[2]) und gegeben durch die Ausdrücke

$$\text{in } X\cdot Y_1 \qquad C\,\omega_0^2 = f_0\frac{1}{\mu},$$

$$\text{in } X\cdot Y_2 \qquad C\,\Sigma\omega_i^2 = 2f\frac{1}{\mu} + f'\frac{2}{m},$$

$$\text{in } X\cdot Y_3 \qquad C\,\Sigma\omega_i^2 = 3f\frac{1}{\mu} + 3f'\frac{2}{m},$$

$$\text{in } X\cdot Y_4 \qquad C\,\Sigma\omega_i^2 = 4f\frac{1}{\mu} + 6f'\frac{2}{m},$$

[1]) K. W. F. Kohlrausch und D. Barnés, Ann. Soc. Españ. Fis. Quim. **30**, 733. 1932. [2]) M. Radaković, Wien. Ber. **139**, 107, 1930.

worin μ und $2/m$ die reduzierten Massen der Valenzbindung $X-Y$ und der Kantenbindung $Y-Y$ sind, entlang derer die Federkräfte f und f' wirksam sind; z. B. gibt es in XY_4, $s-1=4$ Bindungen der ersten und $z=6$ Bindungen der zweiten Art. Sind nun im besonderen Fall (Kohlenwasserstoffe mit den Gruppen C, CH, CH_2, CH_3) die Massen der schwingenden Gruppen untereinander nahe gleich, so dass $\mu \simeq m/2$, dann wird die Summe der Frequenzquadrate proportional der Summe $(s-1)f+zf'$. Der empirische Befund $\frac{1}{s-1}\Sigma\omega_i^2 = \text{const} = \omega_0^2$ bedeutet dann: $(s-1)f+zf'=(s-1)f_0$. Gleichgültig also, wie stark die Kette verzweigt ist, die Summe aller wirksamen Federkräfte wird nicht grösser als $(s-1)f_0$. Anders geschrieben, nämlich in der Form $f=f_0-\frac{z}{s-1}f'$, heisst dies auch, dass die Federkraft f in der Valenzrichtung um so mehr abnehmen muss gegenüber dem Wert f_0 im Äthan, je grösser z, je stärker die Verzweigung ist. Die Abnahme des Wertes ω_1 der totalsymmetrischen Valenzfrequenz bei Zunahme der Verzweigung ist also nicht nur auf rein geometrische Gründe[1]) zurückzuführen; die Abnahme der Federkraft f spielt vielmehr eine ausschlaggebende Rolle.

Sind die beteiligten Massen von X und Y nicht mehr nahe gleich, wie etwa in der Reihe $H_3C\cdot Cl$, $H_2C\cdot Cl_2$, $HC\cdot Cl_3$, $C\cdot Cl_4$, dann kann $\frac{1}{s-1}\Sigma\omega_i^2$ nicht konstant bleiben, muss vielmehr, wie eine einfache Rechnung zeigt, mit zunehmender Verzweigung anwachsen, wenn $\mu < m/2$. So erklärt sich die Zunahme von $\bar{\omega}$ in der Reihe der Chloride; man erhält die Werte 712, 746, 790, 792.

§ 8. Zusammenfassung zu § 1 bis 7. Man kann das Wesentliche aus den vorhergegangenen Paragraphen etwa in folgender Art zusammenfassen:

a) In bezug auf Zahl und Lage der Linien im Frequenzgebiet kleiner als 1100 cm^{-1} verhalten sich die besprochenen Paraffine so, wie wenn die auftretenden C, CH, CH_2, CH_3-Gruppen einheitliche Massen wären; speziell bei Verzweigung erhält man die für Moleküle der Form XY, XY_2, XY_3, XY_4 typischen Spektren.

---

[1]) Vgl. die von Bartholomé und Teller (loc. cit.) auf Grund unzureichender Annahmen vertretene gegenteilige Ansicht und die Einwendungen dagegen bei K. W. F. Kohlrausch, Z. physikal. Ch. (B) **20**, 217. 1932.

b) Die Frequenzen grösser als 1100 können nicht als Kettenfrequenzen angesehen werden[1]); sie sind vermutlich durchweg $\delta(CH)$-Frequenzen. Bei Ringschluss allerdings wird die angegebene Grenze überschritten; aber selbst in einem so hochgespannten Ring, wie im Cyclopropan, wird die Kettenfrequenz nur bis auf 1187 erhöht. Eine Erhöhung bis auf 1600, wie sie manchmal[2]) zur Erklärung einer typischen Benzolfrequenz angenommen wird, halten wir für ganz unwahrscheinlich.

c) Die quantitative Beschreibung dieser Kettenschwingungen ist unter Zugrundelegung von Zentralkraftsystemen nicht möglich. Mit dem Valenzkraftsystem kommt man aus, solange keine Verzweigung eintritt; je stärker die Verzweigung, umso weniger zureichend ist das Valenzkraftmodell mit seinen Folgerungen betreffs der Linienlage. Nach diesen Erfahrungen besteht grosse Wahrscheinlichkeit, dass man mit Annahmen, wie sie von UREY und BRADLEY (loc. cit.) ihrem Modell zugrunde gelegt wurden (Valenzfederkraft f, Valenzwinkelspannung $2d$, Zentralkräfte entlang der Kantenbindungen), zur Beschreibung des experimentellen Befundes auskommen wird.

d) Die Valenzfederkraft f nimmt bei zunehmender Verzweigung ab. Einerseits ergibt sich dies aus einer allerdings bisher nur näherungsweise möglichen Durchrechnung:

	$H_3C\cdot CH_3$	$H_2C\cdot(CH_3)_2$	C_3H_6	$n\cdot C_4H_{10}$	$HC\cdot(CH_3)_3$	$C\cdot(CH_3)_4$
$f=$	4·32	3·84	3·85	3·86	3·08	[2·03]

Andererseits ergibt sich dies aus einer im § 7 durchgeführten Auslegung der „Summenregel".

e) Das Beispiel des Cyclopropans, bei dem eine „verbotene" Linie im RAMAN-Spektrum kräftig auftritt, lässt erwarten, dass die noch ausständigen Polarisationsmessungen zu Ergebnissen führen werden, die mit der Voraussetzung völliger Symmetrie in Widerspruch stehen dürften.

---

[1]) Wir halten diese, schon bei KOHLRAUSCH und BARNÉS (loc. cit.) ausdrücklich hervorgehobene Feststellung zwar nicht für bewiesen, aber durch die hier durchgeführten Überlegungen für besser begründet als eine ähnliche Aussage, die BARTHOLOMÉ und TELLER (loc. cit.) aus ihrer zu sehr schematisierenden Theorie ableiteten. [2]) Vgl. neuerdings J. W. MURRAY und D. H. ANDREWS, J. chem. Physics **2**, 119. 1934.

2. Gruppe (Pentan bis *n*-Dodekan).

§ 9. Allgemeines. Die Spektren der unverzweigten Paraffine C_sH_{2s+2} sind von $s=2$ bis $s=12$ in Fig. 1 graphisch dargestellt. Um für die hier hauptsächlich interessierenden Kettenfrequenzen einigermassen vergleichbare Intensitäten zu erhalten, wurden bei den Aufnahmen Expositionszeiten angewendet, die von 14 (mit Filter) bzw. 8 (ohne Filter) Stunden bei Propan bis 36 (m. F.) bzw. 22 (o. F.)

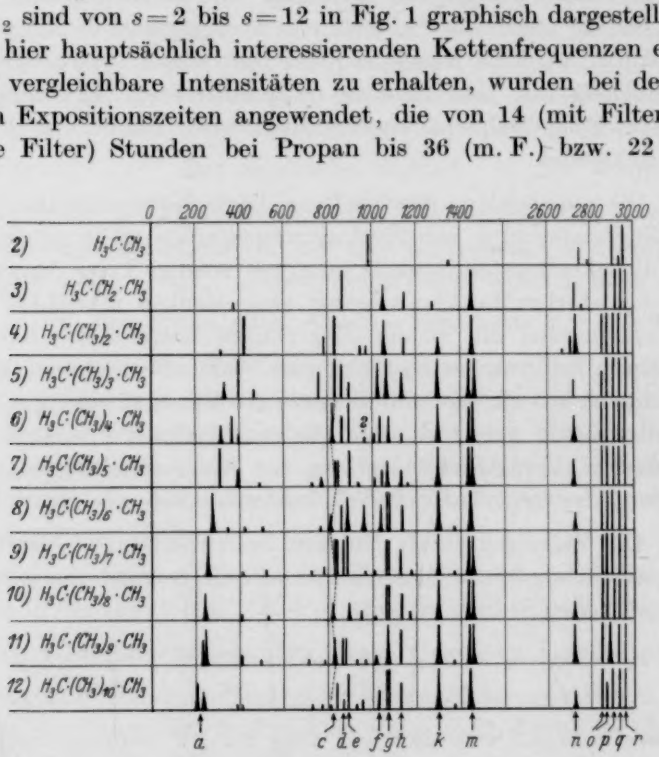


Fig. 1. Die Schwingungsspektren der unverzweigten Paraffine.

Stunden bei Dodekan anstiegen. Die im Anhang als fraglich angegebenen Linien sind in der Figur (mit einer Ausnahme) nicht eingezeichnet.

Der Vergleich von Fig. 1 mit Fig. 4 von Mitteilung XXX zeigt, dass die dort hervorgehobenen charakteristischen Eigentümlichkeiten der aliphatischen Kette R in monosubstituierten normalen Paraffinderivaten $R\cdot Y$ sich auch in den nicht substituierten Paraffinen $R\cdot H$ wiederfinden. Die betreffenden Linien sind so wie dort mit den Buchstaben a bis r (vgl. Fig. 1 und Tabelle 3) bezeichnet und werden im folgenden der Reihe nach kurz besprochen.

Tabelle 3. Die Hauptlinien der unverzweigten Paraffine.

	a	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*
Pentan . .	334 (2 b)	837 (4)	862 (3)	898 (1)	1027 (3 b)	1070 (3 b)
Hexan . .	318 (2 b)	820 (5 b)	865 (3)	894 (6)	1034 (3)	1075 (3 b)
Heptan . .	309 (5)	836 (3 dopp.)	—	900 (4)	1046 (2)	1073 (3 b)
Oktan . .	281 (5)	810 (2 b)	861 (3)	889 (4 b)	1044 (3 b)	1074 (4 dopp.)
Nonan . .	261 (5 b)	835 (4 dopp.)	869 (4)	891 (5)	—	1068 (4 dopp.)
Dekan . .	243 (3 b)	820 (2 b)	—	895 (2 b)	—	1076 (4 dopp.)
Undekan .	245 (4 b)	828 (3 b)	868 (3)	883 (3)	—	1074 (6 b)
Dodekan .	234 (2 b)	840! (3)	869 (1)	892 (4)	1030 (2)	1074 (5 dopp.)

	h	*k*	m_1	m_2	*n*
Pentan . .	1139 (2 b)	1300 (4)	1442 (7 b)	1464 (7 b)	2719 (2)
Hexan . .	1134 (1)	1301 (5 b)	1441 (4 b)	1453 (6 b)	2734 (3 b)
Heptan . .	1134 (2 b)	1301 (6 b)	1439 (5)	1459 (6)	2720 (3 b)
Oktan . .	1135 (3)	1300 (6 b)	1446 (9 sb)		2730 (2 b)
Nonan . .	1132 (2)	1300 (5 b)	1440 (8 b)	1457 (7 b)	2727 (4 b)
Dekan . .	1136 (3)	1302 (6 b)	1437 (6 b)	1457 (6 b)	2722 (2 b)
Undekan .	1132 (4)	1300 (8 b)	1441 (8 b)	1455 (8 b)	2722 (5 b)
Dodekan .	1132 (3)	1301 (7 b)	1445 (10 b)		2723 (2 b)

	o_1	o_2	*p*	*q*	*r*
Pentan . .	2851 (3)	2876 (12 b)	2907 (9)	2937 (10 b)	2963 (9)
Hexan . .	2851 (10)	2874 (12)	2908 (10)	2935 (11)	2962 (8)
Heptan . .	2853 (12)	2874 (12)	2902 (12)	2933 (12)	2962 (9)
Oktan . .	2852 (15)	2876 (15)	2900 (12)	2933 (12)	2961 (10)
Nonan . .	2855 (15)	2873 (12)	2900 (12)	2931 (10)	2961 (9)
Dekan . .	2850 (12)	2876 (12)	2905 (12)	2932 (10)	2960 (9)
Undekan .	2853 (15)	—	2893 (12)	2928 (12)	2959 (9)
Dodekan .	2850 (15)	2871 (13)	2898 (15)	2929 (11)	2959 (6 b)

Die Linie *a*, eine intensive Deformationsfrequenz, rückt ebenso wie in den Molekülen $R \cdot Y$ auch in den Paraffinen $R \cdot H$ mit zunehmender Kettenlänge systematisch nach niedrigeren Werten. Die Gesetzmässigkeit dieser Frequenzabnahme lässt sich verschiedenartig darstellen, je nachdem, welche der tiefen Frequenzen man als zueinandergehörig betrachtet, und je nachdem, von welchem niedrigsten Wert von s in C_sH_{2s+2} angefangen man die Giltigkeit einer einfachen Beziehung erwartet. Wie man sich durch Anlegen eines Lineales an die Fig. 1 leicht überzeugt, fügt sich bis hinauf zum Propan ein Teil der Linien recht gut der Beziehung $\omega_a = A - B \cdot s$. Andererseits kann man, wie Tabelle 4 zeigt, die Linienlage auch recht gut durch

$\omega_a^2 = 61 \cdot 10^4 \cdot 1/s$ darstellen; auch die in den Alkoholen gemessenen Werte lassen sich dadurch angenähert beschreiben (Tabelle 4). Beschränkt man sich endlich auf die Moleküle mit grossen s, dann ist der Gang von ω_a zwar regelmässig, aber so schwach, dass auch noch andere Darstellungen möglich sind. Einen physikalischen Sinn haben wir jedoch hinter keiner dieser Beziehungen finden können.

Tabelle 4. Die Linie a; $\omega = 61 \cdot 10^4 \cdot 1/s$.

s	Berechnet	Beobachtet	
		C_sH_{2s+2}	$C_sH_{2s+1} \cdot OH$
3	448	—	458 (4)
4	391	—	394 (6)
5	349	334 (2b)	366 (3)
6	320	318 (2b)	311 (5)
7	297	309 (5)	287 (3)
8	276	281 (5)	263 (2)
9	261	261 (5b)	250 (2)
10	247	243 (3b)	238 (2)
11	236	245 (4b)	fehlt
12	225	234 (2b)	224 (2)

Die Linie c bei 830 cm^{-1} zeigt von $s = 5$ angefangen bis $s = 11$ ganz ähnlich wie in den substituierten Paraffinen der Mitteilung XXX ein Oszillieren der Frequenzhöhe in dem Sinne, dass bei ungeradem s ein höherer, bei geradem s ein tieferer Frequenzwert auftritt (punktierter Linienzug in Fig. 1); nur Dodekan bildet eine Ausnahme. Die Linie c ist im allgemeinen breit; in Heptan und Nonan konnte ihre Aufspaltung in zwei Nachbarlinien beobachtet werden.

Auch in den Molekülen $Y \cdot C_sH_{2s+1}$ hatte die Linie c für ungerade s höhere Werte als für gerade s. Diese Übereinstimmung mit den Paraffinen ist zu erwarten für jene Fälle, bei denen Y ein gegenüber der CH_3-Gruppe sehr verschiedener Substituent ist, wie in den Beispielen $Y = CO \cdot X$. Dass aber auch im Falle der Alkohole ($Y = OH$) für die Höhe der Linie c nur die Zahl s der C-Atome in der Seitenkette massgebend ist, ist deshalb unerwartet, da andere Erfahrungen gezeigt haben[1]), dass die OH- und NH_2-Gruppe sich in bezug auf ihre äusseren Schwingungen sehr ähnlich wie CH_3-Gruppen verhalten. So dass auch hier auf eine Übereinstimmung von $HO \cdot R$ mit $H_3C \cdot R$ und nicht, wie sich tatsächlich ergibt, mit $H \cdot R$ zu rechnen gewesen wäre.

[1]) Vgl. z. B. K. W. F. Kohlrausch, Z. physikal. Ch. (B) 18, 61. 1932.

Die Linie d bei 865 hat in allen Paraffinen den gleichen Wert; ihr Fehlen in Heptan (und seinen Derivaten, vgl. § 13) und Dekan ist uns unverständlich.

Die Linien f bis k (1040, 1070, 1132, 1300) sind lagenkonstant.

Die Linie m ($\delta(CH)=1450$) wurde in Butan, Oktan, Dodekan ($s=4$, 8, 12) einfach gefunden; in allen anderen Fällen mit $s>4$ zeigt sie deutliche Aufspaltung.

Die Linien n bis r, die zu CH-Valenzfrequenzen gehören, sind bei den in Tabelle 3 zusammengestellten längeren Ketten bemerkenswert konstant; in den kürzeren Ketten machte sich eine leichte Verschiebung nach höheren Werten eben noch bemerkbar.

§ 10. Symmetrieeigenschaften der Kettenschwingungen und Auswahlregeln. Sieht man zunächst von einer Betätigung der freien Drehbarkeit ab und macht man die übliche Annahme, dass es sich bei den unverzweigten Ketten um ebene Zickzackketten handle, dann kann man in Anlehnung an Brester[1]), Placzek[2]) und Cabannes[3]) die Symmetrieeigenschaften der zu erwartenden Schwingungsformen und die Auswahlregeln für Raman-Effekt und Ultrarotabsorption angeben. Liegen die Massenpunkte (CH_2- und CH_3-Gruppen) in der x—y-(Papier-)Ebene, so fällt für gerade s die zweizählige Symmetrieachse C_2 mit der z-Achse, die Symmetrieebene σ_h mit der Papierebene zusammen; für ungerade s liegt C_2 in der y-Achse, die beiden Symmetrieebenen σ_v in der xy-Ebene bzw. yz-Ebene. Die Symmetriegruppe ist für gerade s: C_{2h}, für ungerade s: C_{2v}. Aus der Vorschrift, dass die Bewegung nur symmetrisch oder antisymmetrisch (Entartung tritt bei C_2 nicht ein) zu den vorhandenen Symmetrie-Elementen sein darf, erhält man für die Bewegung der $s=2m$ oder $s=2m+1$ Punkte Bedingungsgleichungen, die die Art der Punktbewegung erkennen und die Zahl der zugehörigen Schwingungsformen abzählen lassen.

Das Ergebnis ist in den Tabellen 5 und 6 zusammengestellt. Kolonne 1 enthält die Brestersche Bezeichnung des Schwingungstypus, der durch sein Verhalten gegenüber den einzelnen Symmetrieelementen charakterisiert ist. Die Zahl der zugehörigen Schwingungsformen enthält Kolonne 3; die Bewegung zweier symmetrisch gelegener Punkte der m Punktpaare bzw. des bei ungeraden s auf der Achse gelegenen Punktes (Index Null) ist in Kolonne 4 angegeben. Die Kolonnen 5 und 6

[1]) C. J. Brester, Diss., Utrecht 1923; Z. Physik **24**, 324. 1924. [2]) G. Placzek, Z. Physik **70**, 84. 1931; Leipziger Vorträge **1931**, 71; Handb. d. Radiologie **6**, 2. 1934. [3]) J. Cabannes, Ann. Physique **18**, 285. 1932.

Tabelle 5. Gerade Ketten; $s=2m$.

	Symmetrisch	Antisymmetrisch	Zahl	Bewegung der Punkte	R.E.	u.r.
A_1	C_2 σ_h	— —	$2m-1$	$dx=-dx'$; $dy=-dy'$; $dz=dz'=0$	$\varrho<6/7$	i.a.
A_2	C_2 —	— σ_h	$m-1$	$dx=dx'=0$; $dy=dy'=0$; $dz=dz'$	v.	$M_z\neq 0$
B_1	— σ_h	C_2 —	$2m-2$	$dx=dx'$; $dy=dy'$; $dz=dz'=0$	v.	$M_z=0$
B_2	— —	C_2 σ_h	$m-2$	$dx=dx'=0$; $dy=dy'=0$; $dz=-dz'$	$\varrho=6/7$	i.a.
1	2		3	4	5	6

Tabelle 6. Ungerade Ketten; $s=2m+1$.

	Symmetrisch	Antisymmetrisch	Zahl	Bewegung der Punkte	R.E.	u.r.
A_1	C_2 $\sigma(xy)$, $\sigma(yz)$	— — —	$2m$	$dx=-dx'$; $dy=dy'$; $dz=dz'=0$ $dx_0=0$; — $dz_0=0$	$\varrho<6/7$	$M_y\neq 0$
A_2	C_2 — —	— $\sigma(xy)$, $\sigma(yz)$	$m-1$	$dx=dx'=0$; $dy=dy'=0$; $dz=-dz'$ $dx_0=0$; $dy_0=0$; $dz_0=0$	$\varrho=6/7$	i.a.
B_1	— $\sigma(xy)$ —	C_2 — $\sigma(yz)$	$2m-1$	$dx=dx'$; $dy=-dy'$; $dz=dz'=0$ — $dy_0=0$; $dz_0=0$	$\varrho=6/7$	$M_x\neq 0$
B_2	— — $\sigma(yz)$	C_2 $\sigma(xy)$ —	$m-1$	$dx=dx'=0$; $dy=dy'=0$; $dz=dz'$ $dx_0=0$; $dy_0=0$; —	$\varrho=6/7$	$M_x\neq 0$
1	2		3	4	5	6

beschreiben das Verhalten der Schwingungen im RAMAN-Effekt (R.E.) bzw. in ultraroter Absorption (u.r.); es bedeutet: $\varrho < 6/7$ eine polarisierte, $\varrho = 6/7$ eine depolarisierte, v. eine im R.E. verbotene Linie; i. a. eine optisch inaktive, $M_x \neq 0$ eine im Absorption erlaubte Linie mit elektrischem Moment in der Richtung x.

Die Schwingungsformen A_2 und B_2, die senkrecht zur Papierebene erfolgen (alle $dx = dy = 0$; $dz \neq 0$), sind Deformationsschwingungen; wie sich die restlichen Deformationsschwingungen — es sind ihrer insgesamt $2s-5$ vorhanden — auf die Formen A_1 und B_1 aufteilen, ist zunächst nicht bekannt. Nun kann man aber (vgl. § 11) alle gestatteten Schwingungsformen der Moleküle mit $s=2$ bis $s=5$ eindeutig angeben, an diesen Fällen die Aufteilung der Deformationsschwingungen auf die Formen A_2 und B_2 verfolgen und den dabei beobachteten Verteilungsschlüssel mit einiger Wahrscheinlichkeit auf die Fälle mit höherem s übertragen. Dies ist in Tabelle 7 geschehen, in der die allgemeinen Aussagen der Tabellen 5 und 6 für die Reihe der Paraffine explizit zusammengestellt wurde. Feld I enthält die Gesamtzahl der zu erwartenden Valenz (ν) und Deformations(δ)-Schwingungen. In den Feldern II bis V ist angegeben, wie sich dieselben auf die einzelnen Schwingungen A_1, B_1, A_2, B_2 verteilen. Die Valenzschwingungen treten nur als ebene symmetrische (ν_1) und antisymmetrische (ν_2), die Deformationsschwingungen in vier verschiedenen Formen auf. Die Aussagen dieser Tabelle 7 sind es, die unmittelbar mit der Erfahrung zu vergleichen wären.

Tabelle 7. Die Schwingungen der ebenen zickzackförmigen Kohlenwasserstoffketten.

Substanz			Schwingungen in der Ebene								Schwingungen senkrecht zur Ebene					
			A_1 zu C_2 symmetrisch				B_1 zu C_2 antisymmetrisch				A_2 zu C_2 symmetrisch			B_2 zu C_2 antisymmetrisch		
	ν	δ	ν_1	δ_1	R.E.	u.r.	ν_2	δ_2	R.E.	u.r.	δ_3	R.E.	u.r.	δ_4	R.E.	u.r.
Äthan	1	—	1	—	$\varrho < 6/7$	i.a.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Propan	2	1	1	1	„	a.	1	—	$\varrho = 6/7$	a.	—	—	—	—	—	—
Butan	3	3	2	1	„	i.a.	1	1	v.	a.	1	v.	a.	—	—	—
Pentan	4	5	2	2	„	a.	2	1	$\varrho = 6/7$	a.	1	$\varrho = 6/7$	i.a.	1	$\varrho = 6/7$	a.
Hexan	5	7	3	2	„	i.a.	2	2	v.	a.	2	v.	a.	1	„	i.a.
Heptan	6	9	3	3	„	a.	3	2	$\varrho = 6/7$	a.	2	$\varrho = 6/7$	i.a.	2	„	a.
Oktan	7	11	4	3	„	i.a.	3	3	v.	a.	3	v.	a.	2	„	i.a.
Nonan	8	13	4	4	„	a.	4	3	$\varrho = 6/7$	a.	3	$\varrho = 6/7$	i.a.	3	„	a.
Dekan	9	15	5	4	„	i.a.	4	4	v.	a.	4	v.	a.	3	„	i.a.
Undekan	10	17	5	5	„	a.	5	4	$\varrho = 6/7$	a.	4	$\varrho = 6/7$	i.a.	4	„	a.
Dodekan	11	19	6	5	„	i.a.	5	5	v.	a.	5	v.	a.	4	„	i.a.
	I		II				III				IV			V		

§ 11. Die Schwingungsformen. Zur Aufstellung der Tabellen 5 bis 7 waren die Ketten als eben und regelmässig zickzackförmig vorausgesetzt worden. Nimmt man weiter an, dass es sich im wesentlichen um Valenzkraftsysteme handelt,

bei welchen die endständigen CH_3-Gruppen sich nur entweder in der Valenzrichtung (ν-Schwingung) oder senkrecht zu ihr (δ-Schwingung) bewegen können (MECKE)[1]), dann kann man ohne weitere Rechnung schematisierte Schwingungsformen für die Ketten bis $s=5$ mit Hilfe der Angaben von Tabelle 5 und 6 anschreiben. Dies ist in Fig. 2 für die ebenen Schwingungen von Typus A_1 und B_1 durchgeführt. Die senkrecht zur Papierebene erfolgenden Schwingungen von Typus A_2 und B_2 kann man sich auch ohne Zeichnung veranschaulichen; man hat nur zu berücksichtigen, dass beim Typus A_2 symmetrisch gelegene Punkte in geraden Ketten gleichsinnig, in ungeraden Ketten (Achsenpunkte in Ruhe!) im entgegengesetzten Sinn aus der Ebene schwingen, während es beim Typus B_2 umgekehrt ist.

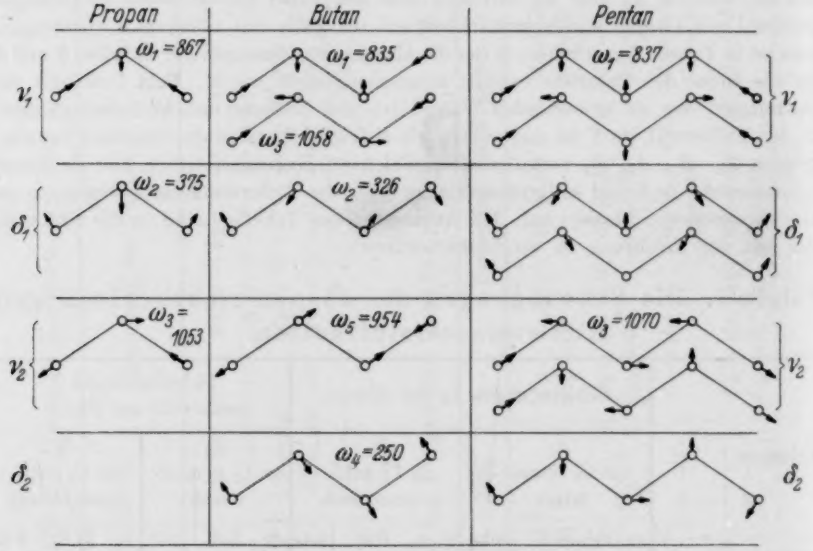


Fig. 2. Die ebenen Schwingungsformen von Propan, Butan, Pentan.

§ 12. Vergleich zwischen Theorie und Experiment. Die Voraussagen der Theorie bezüglich der Polarisation der RAMAN-Linien und der Auswahlregeln für ultrarote Absorption sind derzeit nur unvollkommen zu prüfen. Polarisationsmessungen sind unseres Wissens bisher nur an Pentan durchgeführt worden (VENKATESWARAN)[2]), und zwar nach einer Methode, von der genaue Ergebnisse kaum zu erwarten sind. An den Linien 400, 470, 760, 840, 964 (? vermutlich 864) 1040 wurden durchwegs Depolarisationsgrade zwischen 0·2 und 0·4

[1]) R. MECKE, Leipziger Vorträge **1931**, 23. [2]) S. VENKATESWARAN, Phil. Mag. **15**, 263. 1933; vgl. auch S. BHAGAVANTAM, Ind. J. Phys. **5**, 603. 1930.

beobachtet, während die Linien 1070, 1140, 1300 anscheinend gar nicht gefunden wurden.

Ebenso schlecht steht es mit der Möglichkeit, Ultrarotmessungen zum Vergleich heranzuziehen. Ausser den bereits in § 2 erwähnten Beobachtungen von BARTHOLOMÉ an Propan scheinen nur veraltete Ergebnisse von COBLENTZ für *n*-Butan, Hexan, Oktan, Dodekan vorzuliegen. Keine dieser Beobachtungen geht unter $\nu \sim 600\ \mathrm{cm}^{-1}$ herab; die als Versuchssubstanzen verwendeten höheren Paraffine waren Petroleumdestillate, so dass keine Gewähr für Isomerenfreiheit ge-

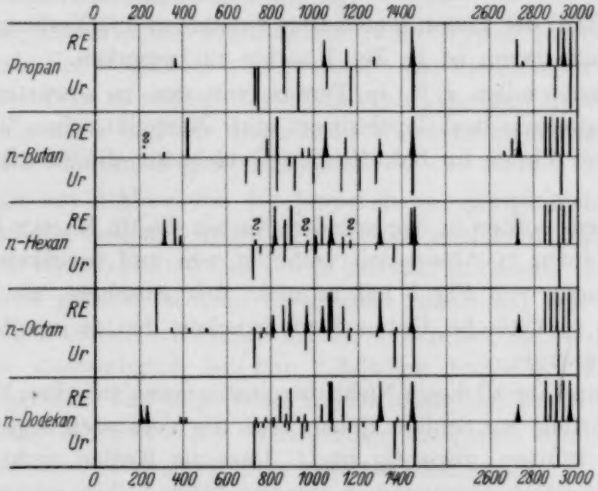


Fig. 3. Vergleich von RAMAN- und Ultrarotspektren.

geben ist. In Fig. 3 sind die Resultate so dargestellt, dass zu jeder Substanz von einer horizontalen Mittellinie aus die RAMAN-Linien nach oben, die Absorptionsstellen nach unten eingezeichnet wurden; dies ermöglicht einen bequemen Vergleich bezüglich der Übereinstimmung der Linienfusspunkte.

In Ermangelung verlässlicher Absorptions- und Polarisationsmessungen und in Ermangelung einer den Verhältnissen wenigstens einigermassen gerecht werdenden Theorie über die zu erwartenden Frequenzhöhen in längeren Ketten kann die weitere Besprechung der Ergebnisse nur eine ganz vorläufige sein.

Soweit wir bis jetzt sehen, herrscht in bezug auf die Valenzfrequenzen ν der Kette, die nach § 8 im Frequenzgebiet von etwa

600 bis 1100 zu erwarten sind, nicht die geringste Übereinstimmung mit den Forderungen von Tabelle 7. Erstens sollte die Zahl der erlaubten ν-Frequenzen in den geraden Ketten $s/2$, in den ungeraden $s-1$ betragen. Von einem solchen typischen Unterschied, der sich in einer relativen Linienarmut in den geraden Ketten äussern sollte, ist nichts zu merken. Würde man sich aber, weil dieser Unterschied fehlt, damit helfen wollen, dass man bezüglich der den Unterschied bedingenden antisymmetrischen Schwingungen entweder eine Durchbrechung des Verbotes bei der geraden Kette oder eine zu geringe Intensität bei der ungeraden Kette annimmt, dann müsste immer noch die Zahl der Linien regelmässig zunehmen mit Verlängerung der Kette; auch davon ist in Fig. 1 nichts zu bemerken.

Zweitens sollen z. B. in Pentan von den zu erwartenden vier Valenzfrequenzen zwei depolarisiert sein. Nun gibt schon Venkateswaran vier Linien im betreffenden Gebiete an, die sämtlich polarisiert sind.

Drittens sollten in den geraden Ketten die im Raman-Effekt erlaubten Linien in Absorption verboten sein und umgekehrt. Nach den Aussagen von Fig. 3 hat es nicht den Anschein, als ob dieser wiederum so typische Unterschied zwischen den zu vergleichenden Spektren zuträfe.

Soll man aus all dieser Nichtübereinstimmung zwischen Erwartung und Erfahrung den Schluss ziehen, dass die Voraussetzungen, die zur Tabelle 7 führten, unrichtig sind? Dass die Ketten nicht als eben und symmetrisch angenommen werden dürfen? Ein solcher Schluss erscheint uns mindestens insolange verfrüht, als nicht alle experimentellen Möglichkeiten, sich weitere Aufklärung zu verschaffen, erschöpft sind. Wichtiger als Ultrarotmessungen, die nur mit Mühe bis in das Gebiet der niedrigeren Deformationsfrequenzen ausgedehnt werden können und deren Lesbarkeit durch die Schwierigkeiten der relativen Intensitätsbestimmung und durch das Auftreten von Obertönen so erschwert wird, erscheinen uns Polarisationsmessungen im Raman-Spektrum. Wir haben daher hinreichende Mengen der synthetisch hergestellten Paraffine vorbereitet um die diesbezüglichen Beobachtungen nach Beendigung der apparativen Vorbereitungen gleich in Angriff nehmen zu können.

Die Kenntnis der Polarisationsverhältnisse wird hoffentlich einige Vermutungen, die wir schliesslich noch äussern wollen, überprüfen lassen. Nach Lechners Rechnungen (§ 2 und 3) entspricht die Linie

$\omega_3 \sim 1070$ im Propan einer antisymmetrischen Schwingung ν_2, im Butan einer symmetrischen ν_1, im Pentan dann (vgl. Fig. 2) wieder einer antisymmetrischen usw.; der Polarisationszustand dieser Linie müsste beim Übergang von gerade nach ungerade wechseln. Alle diese Schwingungsformen liefern, wenn man sich die Kette bis zur Linearität gestreckt denkt, die höchstmögliche Kettenfrequenz, bei der die schwingenden Gruppen abwechselnd entgegengesetzte Phase haben; eine solche Schwingung ist mindestens in der gestreckten Kette nach den Untersuchungen von YATES[1]) und BARTHOLOMÉ und TELLER (loc. cit.) von der Kettenlänge unabhängig.

Der symmetrischen Schwingung (vom Typus ω_1 der Fig. 2) glauben wir (im Gegensatz zu COLLINS)[2]) die oszillierende Frequenz um 830 zuordnen zu sollen, obwohl sie in den geraden Ketten optisch inaktiv sein sollte und wir dadurch in Widerspruch mit dem Ultrarotbefund an Butan (Fig. 3) kommen.

Ob die am Schluss von § 4 besprochene eigentümliche Schwingungsform, die sich nur in geraden Ketten ausbilden kann und im Butan den Wert $\omega_5 = 954$ hat, etwas mit den in diesem Gebiet auch bei längeren geraden Ketten (aber auch manchmal bei ungeraden Ketten) auftretenden schwachen Linien zu tun hat, mag dahingestellt sein. Dass diesbezüglich bei den Alkoholen deutliche Unterschiede zwischen geraden und ungeraden Ketten bestehen, haben wir schon in Mitteilung XXX erwähnt. Die geringe Intensität könnte mit der Inaktivität der Schwingungsform zusammenhängen.

§ 13. Die Frequenzen der Kette mit und ohne Substituent. Wir halten es schliesslich nicht für überflüssig, an einem besonderen Beispiel nochmals auf die zahlenmässige Übereinstimmung der Frequenzen von Ketten mit und ohne Substituent zu verweisen, da diese Nichtbeeinflussbarkeit der Kettenschwingung durch den Substituenten eine für die Molekülspektren besonders charakteristische und theoretisch wichtige Tatsache ist. In Tabelle 8 sind die Frequenzen $\omega > 700$ für *n*-Heptan, *n*-Heptylchlorid, *n*-Heptylbromid und für $C_7H_{15} \cdot CO \cdot X$ zusammengestellt; die letzteren Zahlen sind die Mittelwerte aus Tabelle 3 von Mitteilung XXX; die Halogenide wurden neu aufgenommen (siehe Anhang) und zwar mit ähnlichen Expositionszeiten wie Heptan, um vergleichbare Verhältnisse zu erhalten.

[1]) R. C. YATES, Physic. Rev. **36**, 355. 1930. [2]) G. COLLINS, Physic. Rev. 40, 829. 1932.

Tabelle 8. Die Kettenfrequenzen in Heptan und Heptanderivaten $C_7H_{15} \cdot Y$.

$Y=H$	$Y=Cl$	$Y=Br$	$Y=CO \cdot X$	$Y=H$	$Y=Cl$	$Y=Br$	$Y=CO$
736 (0)	738 (1)	725 (1)	—	1301 (6 b)	1303 (5 b)	1303 (5)	1300 (4
774 (1)	795 (1/2)	784 (1/2)	—	1439 (5 b)	1444 (8 sb)	1442 (6 b)	1445 (5
836 (3)	840 (1)	830 (1)	845 (1)	1459 (6 b)		1459 (4 b)	
900 (4)	888 (3 b)	892 (2 b)	886 (1)	—	2672 (2)	—	—
938 (0)	—	—	—	2720 (3 b)	2727 (2)	2720 (2)	2716 (3
1013 (1)				2853 (12)			
1046 (2)	1025 (2)	1014 (1)	1021 (1/2)	2874 (12)	2865 (12 b)	2858 (10)	2859 (9
1073 (3 dopp.)	1068 (4 b)	1074 (3 dopp.)	1063 (3)	2902 (12)	2905 (12 b)	2893 (12 b)	2893 (9
1134 (2 b)	1115 (3)	1113 (2)	1113 (1)	2933 (12)	2933 (12 b)	2932 (10)	2928 (8
1160 (0)	1167 (1)	1161 (0)	1169 (1)	2962 (9)	2958 (10)	2961 (9)	2964 (4
—	—	1201 (1)	—	—	2993 (2)	3008 (2)	—
—	—	1232 (1)	—	—	—	—	—

In dem in der Tabelle wiedergegebenen Frequenzbereich, der die *C—C*-Valenz- und die *CH*-Deformations- und Valenzschwingungen enthält, ist als einziger grösserer Unterschied das Auftreten der *CH*-Frequenz um 3000 in den Halogeniden zu bemerken; sie dürfte zur Gruppe $CH_2 \cdot Y$ gehören. Im Frequenzbereich $\omega < 700$, der in der Tabelle nicht enthalten ist, herrscht dagegen keine Übereinstimmung. Einerseits deshalb weil im Paraffinspektrum naturgemäss die *C—Y*-Valenzfrequenzen (im Gebiet 500 bis 720) und *C—Y*-Deformationsfrequenzen (im Gebiet 200 bis 250) fehlen; andererseits aber wird die für die Paraffine charakteristische Deformationsfrequenz ω_a (§ 9) durch die Substitution entweder unterdrückt oder verschoben; die zugehörige Schwingungsform kann sich zum Unterschied von den Valenzfrequenzen anscheinend nur im Paraffin selbst ungestört ausbilden.

§ 14. Abschliessende Bemerkung zu den § 9 bis 12.

a) Der experimentelle Befund betreffend die Schwingungsspektren unverzweigter vielgliedriger Paraffine ergibt nicht nur bezüglich der *CH*-Valenz- und Deformationsfrequenzen im Gebiete ober 1100 cm^{-1}, sondern auch im Gebiete der eigentlichen Kettenschwingungen eine überraschend geringe Verschiedenheit. Wohl lassen sich Deformationsfrequenzen angeben (die Linie *a* in Fig. 1), die ihren Wert systematisch mit der Kettenlänge vermindern, sowie Valenzfrequenzen (die Linie *c*), deren Wert je nach der Gerad- oder Ungeradzahligkeit der Kettenglieder zwischen geringen Grenzen oszilliert; im übrigen aber zeigen sich keine systematischen Unterschiede, weder in bezug auf die Linienzahl noch in bezug auf die Linienlage.

b) Mit den Forderungen, die die Theorie unter Voraussetzung von Ebenheit und symmetrischem Bau der Kette stellt, scheint sich der experimentelle Befund nicht vereinen zu lassen; doch leidet der Vergleich zwischen Theorie und Experiment noch unter dem Mangel an verlässlichen Ultrarot- und Polarisationsmessungen.

c) Aber selbst wenn man die Voraussetzung über die Ebenheit und Symmetrie der Kette fallen lassen wollte, dürfte es nicht weniger schwierig sein, die im Experiment gefundenen Regelmässigkeit und Einfachheit der Spektren zu erklären. Es sieht fast so aus, als ob bestimmte Schwingungsformen, die unabhängig von der Länge der Kette sind und möglicherweise gar nicht von der ganzen Kette ausgeführt werden, bevorzugt seien. Es scheint uns nicht unwahrscheinlich, dass diese und viele andere Schwierigkeiten (vgl. z. B. Mitteilung XXV) auf Eigentümlichkeiten des Anregungsvorganges zurückzuführen sind, über dessen Mechanismus wir derzeit nichts wissen.

Anhang.

Bezüglich der im folgenden gebrauchten Abkürzungen vergleiche man eine der früheren Mitteilungen.

1. Äthan C_2H_6. Beobachtungen von DAURE (S.R.E., S. 304) am verflüssigten, von BHAGAVANTAM[1]) und LEWIS-HOUSTON[2]) am gasförmigen Äthan. Letztere finden:

$\Delta\nu = 993$ (3); 1344 (00); 2744 (2); 2778 (0); 2899 (6); 2940 (1); 2955 (7).

2. n-Propan C_3H_8. Herstellung aus n-Propylmagnesiumbromid und Wasser. Die ungesättigten Verbindungen werden durch Durchleiten des Gases durch konzentrierte Schwefelsäure entfernt. Zur Reinigung wurde dreimal destilliert. Kp. $-42{\cdot}6^0$ bis $-43{\cdot}6^0$ (Lit. -45^0). Bisherige Beobachtungen: DAURE (S.R.E., S. 304) und BHAGAVANTAM (loc. cit.), beide, ebenso wie hier, am verflüssigten Propan. Pl. 1275, m. F., $t=14$; Pl. 1276, o. F., $t=8$; *Ugd* m., *Sp.* st.; Zahl der verschobenen Streulinien $n=35$ (2), davon zwei nicht zugeordnet. Ergebnis:

$\Delta\nu = 373$ (1 b) (e); 867 (8) (k, f, e, c); 1053 (3 b) (k, e); 1149 (2) (k, e); 1278 (1) (k, e); 1450 (6 b) (k, e); 2722 (3) (p, k); 2755 ($^1/_2$) (q, k); 2872 (12) (k, i, e); 2914 (8) (q, k, i, e); 2942 (6 b) (q, k, e); 2966 (5) (q, p, k, i, e).

3. n-Butan C_4H_{10}. Darstellung aus n-Butylmagnesiumbromid und Wasser[3]). Reinigung durch zweimalige Destillation. Kp. $+0{\cdot}5^0$ (Lit. $0{\cdot}6^0$). Bisherige Beobachtung: BHAGAVANTAM (loc. cit.), MURRAY-ANDREWS[4]). Pl. 1258, m. F., $t=18$; Pl. 1259, o. F., $t=11$; *Ugd* m., *Sp* st. Hierauf neuerliche Reinigung. Dann Pl. 1280, m. F., $t=12$; Pl. 1274, o. F., $t=9$; *Ugd* s. s., *Sp.* m. bis st. Das Ergebnis blieb unverändert. $n=49$.

---

[1]) S. BHAGAVANTAM, Ind. J. Phys. **6**, 595. 1932. [2]) C. M. LEWIS und W. V. HOUSTON, Physic. Rev. **44**, 903. 1933. [3]) UJEDINOW, Bl. Soc. chim. Belg. **23**, 266. [4]) J. W. MURRAY und D. A. ANDREWS, J. chem. Physics **1**, 406. 1933.

$\Delta\nu = 222$ (0?) (e); 319 ($^1/_2$) (e); 426 (5) (k, $\pm e$, c); 785 (2) (k, f, e, c); 833 (8) (k, i, $\pm e$); 952 (1) (k, e); 978 (1) (k, e); 1057 (4b) (k, e); 1145 (2) (k, e); 1302 (2b) (k, e); 1450 (7sb) (k, e); 2663 ($^1/_2$) (k); 2705 (2) (k); 2733 (5b) (p, k); 2857 (10) (k); 2875 (15) (k, i, e); 2908 (8) (q, k, i, e); 2936 (15) (q, o, k, i, e); 2966 (9) (q, p, k, i, e).

4. n-Pentan C_5H_{12}. Erste Darstellung aus n-Amylmagnesiumchlorid und Wasser; die dabei entstehenden ungesättigten Verbindungen wurden durch Ausschütteln mit rauchender und konzentrierter Schwefelsäure entfernt. Darauf viermalige Destillation in der Kolonne. Kp. 35°7° bis 35°9° (Präparat I). Zweite Darstellung: Aus n-Amylbromid wird mit verkupfertem Zinkstaub Halogen abgespalten und das erhaltene Pentan—Pentengemisch mit Wasserstoff unter Verwendung von Platinoxyd als Katalysator hydriert. Reinigung durch viermalige Kolonnendestillation. Kp. 36°0° bis 36°1° (Lit. 36°15°) (Präparat II). Bisherige Beobachtungen: Dadieu-Kohlrausch, Ganesan-Venkateswaran, Bonino-Brüll, Bhagavantam (S.R.E., S. 304). Messung an Präparat I: Pl. 1265, m. F., $t=22$; Pl. 1266, o. F., $t=10$; *Ugd* m., *Sp* st. Messung am Präparat II: Pl. 1295, m. F., $t=20$; Pl. 1296, o. F., $t=5^1/_2$; *Ugd* m., *Sp* st. Das Ergebnis war in beiden Fällen das gleiche, in keinem Fall konnte trotz aller Sorgfalt bei der Darstellung ein untergrundfreies Spektrum erzielt werden. $n=57$.

$\Delta\nu = 334$ (2b) (f, $\pm e$, c); 399 (6) (k, $\pm e$, c); 463 (1) (k, $\pm e$, c); 762 (3) (k, f, e, c); 795 (0?) (k, e); 837 (5) (k, e, c); 862 (4) (k, e); 900 (2) (k, e); 1033 (4b) (k, f, e); 1073 (5b) (k, i, e); 1138 (3) (k, e); 1299 (5) (k, f, e); 1438 (6b) (k, f, e); 1463 (6b) (k, f, e); 2722 (2) (k); 2851 (3) (q); 2873 (12) (k, i, e); 2904 (8) (q, k, e); 2935 (10b) (q, o, k, i, e); 2962 (8) (q, p, k, e).

5. n-Hexan C_6H_{14}. Herstellung aus n-Propyljodid und Natrium[1]). Beilstein-Probe negativ. Reinigung durch mehrmalige Destillation in der Kolonne. Kp. 68°6° bis 68°7° (Lit. 68°9°). Bisherige Beobachtungen: Petrikaln-Hochberg, Ôkubo-Hamada (S.R.E., S. 305). Pl. 1214, m. F., $t=24$; Pl. 1215, o. F., $t=14^3/_4$; Pl. 1218, o. F., $t=6$; *Ugd* s., *Sp* st., $n=48$.

$\Delta\nu = 318$ (2b) (e); 365 (3) (f, e); 398 (1) (e); 728 ($^1/_2$) (k, e); 820 (5b) (k, f, e); 865 (3) (k, e); 894 (6) (k, e); 966 (00) (e); 1006 (1) (k, e); 1034 (3) (k, e); 1075 (3b) (k, e); 1134 (1) (k, e); 1167 (0) (e?); 1301 (5b) (k, e); 1441 (4) (k, e); 1453 (6b) (k, e); 2724 (4) (k); 2851 (10) (k); 2874 (12) (k, i, e); 2908 (10) (q, k, i, e); 2935 (11) (q, k, i, e); 2962 (8) (q, p, k, i, e).

6. n-Heptan C_7H_{16}. Herstellung durch Reduktion von Heptyljodid mit verkupfertem Zinkstaub in alkoholischer Lösung. Reinigung durch dreimalige Kolonnendestillation mit metallischem Kalium. Kp. 98°4° bis 98°5° (Lit. 98°2° bis 98°5°). Bisherige Beobachtungen: Ganesan-Venkateswaran, Bonino-Brüll (S.R.E., S. 305), Collins[2]). Pl. 1234, m. F., $t=26$; Pl. 1235, o. F., $t=17$. Untergrundfreie starke Spektren; $n=54$.

$\Delta\nu = 309$ (5) (i, $\pm e$, c); 394 (2b) (e, c); 490 (0) (e); 736 (0) (e); 774 (1b) (e, c); 836 (3, dopp.) (k, e, c); 900 (4) (k, e); 938 (0) (k, e); 1013 (1) (e); 1046 (2) (k, e); 1073 (3b) (k, e); 1134 (2b) (k, e); 1160 (0) (k, e); 1301 (6b) (k, e); 1359 (0) (e?); 1439 (5) (k, e); 1459 (6) (k, e); 2720 (3sb) (p, k); 2853 (12) (q, k, i); 2874 (12) (k, i, e); 2902 (12) (q, k, e); 2933 (12) (q, o, k, i, e); 2962 (9) (q, p, k, i, e).

---

[1]) Michael, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 4036. [2]) G. Collins, Physic. Rev. **40**, 829. 1932.

7. *n*-Oktan C_8H_{18}. Herstellung aus *n*-Butyljodid und Natriumdraht. Reinigung durch dreimalige Destillation mit Kalium in der Kolonne. Beilstein-Probe negativ. Kp. 125·0° (Lit. 125·0° bis 125·6°). Bisherige Beobachtungen: Ganesan-Venkateswaran, Bonino-Brüll (S.R.E., S. 305), Krishnamurti[1]), Collins (loc. cit.). Pl. 1237, m. F., $t=28$; Pl. 1238, o. F., $t=17$; *Ugd* s., *Sp* st., $n=50$.

$\Delta\nu=281$ (5b) (*i*, *f*, ±*e*); 346 (00) (*e*); 420 (0) (*e*); 502 (00) (*e*); 725 (0) (*e*?); 764 (½b) (*e*); 810 (2b) (*k*, *e*); 861 (3) (*k*, *e*); 889 (4sb) (*k*, *e*); 966 (3b) (*k*, *e*); 1040 (3b) (*k*, *e*); 1074 (5, dopp.) (*k*, *e*); 1135 (3) (*k*, *e*); 1163 (0) (*e*?); 1300 (6b) (*k*, *e*); 1372 (00) (*k*, *e*); 1446 (9sb) (*k*, *e*); 2730 (2b) (*k*); 2852 (15b) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2876 (15b) (*k*, *i*, *e*); 2900 (12) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2933 (12) (*q*, *o*, *k*, *i*, *e*); 1962 (10) (*q*, *p*, *k*, *i*, *e*).

8. *n*-Nonan C_9H_{20}. Herstellung aus *n*-Nonyljodid durch Reduktion mit verkupfertem Zinkstaub in alkoholischer Lösung. Reinigung durch viermalige Destillation in der Kolonne mit Kalium. Kp.$_{759}$ 150·4° bis 150·6° (Lit. Kp. 150·9° bis 151·0°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl. 1242, m. F., $t=30$; Pl. 1243, o. F., $t=19$; *Ugd* s. bis m., *Sp* st.; $n=61$.

$\Delta\nu=261$ (5b) (*i*, *g*, *f*, ±*e*, *c*); 410 (0) (*e*, *c*); 520 (00) (*e*, *c*); 726 (0) (k, *e*); 783 (1) (*k*, *e*, *c*); 835 (4, dopp.) (*k*, *e*, *c*); 869 (4) (*k*, *e*); 891 (5) (*k*, *e*); 977 (½) (*k*, *e*); 1012 (0) (*k*, *e*); 1068 (4, dopp.) (*k*, *e*); 1132 (2) (*k*, *e*); 1177 (00) (*e*); 1300 (5b) (*k*, *e*); 1370 (00) (*k*, *e*); 1440 (8b) (*k*, *e*); 1457 (7b) (*k*, *e*); 2727 (4) (*k*); 2855 (15) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2873 (12) (*k*, *i*); 2900 (12) (*q*, *k*, *e*); 2931 (10) (*q*, *o*, *k*, *i*, *e*); 2961 (9) (*q*, *p*, *k*, *i*, *e*).

9. *n*-Dekan $C_{10}H_{22}$ (Fraenkel-Landau, synthetisch). Reinigung durch dreimalige Destillation, einmal bei herrschendem Druck über Natrium, zweimal bei vermindertem Druck. Kp. 170·9° bis 171·7° (Lit. 172°). Bisherige Beobachtungen: Bonino-Brüll (S.R.E., S. 305). Pl. 1216, m. F., $t=32$; Pl. 1220, o. F., $t=16$; Pl. 1219, o. F., $t=6$; *Ugd* m. bis st., *Sp* st., $n=45$.

$\Delta\nu=243$(3b) (*e*); 405 (0) (*e*); 527 (00) (*e*); 720 (0) (*e*?); 820 (2) (*k*, *e*); 895 (2b) (*k*, *e*); 955 (1) (*k*, *e*); 1012 (½) (*k*, *e*); 1076 (4, dopp.) (*k*, *e*); 1136 (3) (*k*, *e*); 1174 (1) (*k*, *e*); 1302 (6b) (*k*, *e*); 1379 (0) (*e*?); 1437 (6b) (*k*, *e*); 1457 (6b) (*k*, *e*); 2722 (2b) (*k*); 2850 (12b) (*q*, *k*, *i*); 2876 (12b) (*p*, *k*, *i*, *e*); 2905 (12b) (*q*, *k*, *i*); 2932 (10) (*q*, *o*, *k*, *i*, *e*); 2960 (9) (*q*, *p*, *k*, *i*, *e*).

10. *n*-Undekan $C_{11}H_{24}$. Herstellung aus Undecyljodid durch Reduktion mit verkupfertem Zinkstaub. Reinigung durch viermalige Destillation über Natrium, davon zweimal bei vermindertem Druck. Kp.$_9$ 73·0° bis 73·2°, Kp. 194·2° bis 195·6° (Lit. 194·5°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl. 1250, m. F., $t=34$; Pl. 1241, o. F., $t=21$; *Ugd* m. bis st., *Sp* st.; $n=50$.

$\Delta\nu=228$ (3) (*e*); 245 (4sb) (*e*); 409 (1) (*e*, *c*); 495 (0) (*k*, *e*, *c*); 716 (0) (*e*); 784 (0) (*e*); 828 (3b) (*k*, *e*, *c*); 868 (3) (*e*); 883 (3) (*k*, *e*); 930 (½) (*e*?); 964 (0) (*e*?); 1015 (1b) (*k*, *e*); 1074 (6b) (*k*, *e*); 1132 (4) (*k*, *e*); 1300 (8b) (*k*, *e*); 1368 (0) (*k*, *e*); 1441 (8b) (*k*, *e*); 1455 (8b) (*k*, *e*); 2722 (5b) (*k*); 2853 (15b) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2893 (12b) (*q*, *k*, *e*); 2928 (12b) (*q*, *o*, *k*, *i*, *e*); 2959 (9) (*q*, *p*, *k*, *i*, *e*).

11. *n*-Dodekan $C_{12}H_{26}$. Herstellung aus *n*-Hexyljodid und Natrium. Zur Reinigung viermalige Destillation, davon zweimal unter vermindertem Druck. Kp.$_{10}$ 98·0 °bis 99·4°; Kp. 214·4° bis 215·8° (Lit. 214·5° und 214° bis 216°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl. 1246, m. F., $t=36$; Pl. 1247, o. F., $t=22$; *Ugd* s. bis m., *Sp* st.; $n=55$.

[1]) P. Krishnamurti, Ind. J. Phys. **6**, 543. 1932.

$\Delta\nu = 203$ (2b) (*e*); 234 (2b) (*e*, *c*); 391 (0) (*e*); 401 (0) (*e*, *c*); 728 (0) (*k*, *e*); 776 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 808 (0) (*k*, *e*); 840 (3) (*k*, *e*, *c*); 869 (1) (*e*); 892 (4) (*k*, *e*); 927 (0) (*k*, *e*); 956 (1) (*k*, *e*); 1030 (2) (*k*, *e*); 1074 (5, dopp.) (*k*, *e*); 1132 (3) (*k*, *e*); 1301 (7b) (*k*, *e*); 1375 (0) (*k*, *e*); 1445 (10sb) (*k*, *e*); 2723 (2b) (*k*); 2850 (15b) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2871 (13) (*p*, *k*, *e*); 2898 (15) (*k*, *e*); 2929 (11) (*q*, *o*, *k*, *i*, *e*); 2959 (6b) (*q*, *p*, *k*, *i*, *e*).

12. Cyclopropan C_3H_6 wurde nach den Angaben R. Willstätters[1]) aus 1, 3-Dibrompropan und Zinkstaub in alkoholischer Lösung dargestellt; das Gas wurde mit Kaliumpermanganatlösung und Wasser gewaschen, getrocknet und mit Aceton–Kohlensäureschnee kondensiert. Zur Reinigung wurde es dreimal destilliert. Kp. $-32{,}6^0$ bis $-33{,}6^0$ (Lit. $-34{,}6^0$). Die Aufnahme erfolgte an der unter dem eigenen Druck bei Zimmertemperatur verflüssigten Substanz. Pl. 1333, m. F., $t = 11$; Pl. 1334, o. F., $t = 7$; *Ugd* m. bis st., *Sp* st. bis s.st.; $n = 23$.

$\Delta\nu = 864$ (7b) (*k*, *i*, *e*, *c*); 1184 (12) (*k*, *i*, *g*, *f*, *e*); 1453 (2b) (*k*, *g*, *f*, *e*); 3008 (8) (*q*, *o*, *k*, *i*, *e*); 3026 (8) (*q*, *o*, *k*, *i*, *e*); 3078 (3b) (*q*, *k*).

Das Spektrum ist mit dem von Lespieau-Bourguel-Wakeman[2]) angegebenen identisch, bis auf $\delta(CH) = 1453$ bei uns und 1439 bei ihnen. Der Unterschied kommt daher, dass die französischen Autoren diese Linie nur von *Hge* erregt fanden, wo sie aber mit *Hgi*—3017 zusammenfällt und dadurch einen zu kleinen Wert erhält.

13. Isobutan $HC \cdot (CH_3)_3$. Darstellung aus Isobutylmagnesiumchlorid und Wasser; dann viermalige Destillation. Kp. $-13{,}0^0$ (Lit. $-13{,}3^0$). Bisherige Beobachtung: Bhagavantam (loc. cit.). Pl. 1270, m. F., $t = 18$; Pl. 1271, o. F., $t = 9$; *Ugd* m., *Sp* st., $n = 46$ (2).

$\Delta\nu = 370$ (4b) ($\pm e$, *c*, $+b$); 438 (1) (*k*, $\pm e$, *c*, $+a$); 794 (9) (*k*, *i*, *g*, *e*, *c*); 962 (4b) (*k*, *e*); 1098 ($^1/_2$b) (*k*, *e*); 1168 (4sb) (*k*, *e*); 1322 (3b) (*k*, *e*); 1452 (7b) (*k*, *e*); 2628 (0) (*k*); 2718 (7b) (*p*, *k*); 2778 (2) (*q*, *k*); 2868 (14b) (*k*, *i*, *e*); 2906 (7) (*k*, *i*, *e*); 2936 (4) (*q*, *o*, *k*, *e*); 2959 (12) (*q*, *p*, *k*, *i*, *e*).

Gegenüber Bhagavantam finden wir die Linie 1098 ($^1/_2$) mehr, die Linie 2892 finden wir nicht und statt einer Linie mit dem Wert $\omega = 1355$ finden wir 1322; im letzteren Fall vermuten wir einen Druckfehler in Bhagavantams Arbeit.

14. Isopentan $H_3C \cdot CH_2 \cdot (CH_3)_2$. Beobachtungen von Weiler[3]) und Kohlrausch-Kopper-Seka[4]). Letztere finden:

$\Delta\nu = 366$ (1); 469 (4); 762 (5); 796 (4); 906 (3b); 948 (2); 1027 (2sb); 1136 (1); 1161 (2); 1283 (0); 1327 (3b); 1448 (6b); 2775 (1); 2866 (10); 2905 (2); 2933 (1); 2958 (6).

15. Tetramethylmethan $C \cdot (CH_3)_4$ wurde durch Einwirkung von tertiärem Butylchlorid auf Methylmagnesiumchlorid in Toluol gewonnen[5]). Kp. $8{,}9$ bis $9{,}1^0$ (Lit. $9{,}4^0$). Reinigung durch Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure sowie viermalige Destillation. Bisherige Beobachtungen: Kohlrausch-Barnés (loc. cit.), Rank[6]). Pl. 309, m. F., $t = 14$; Pl. 310, o. F., $t = 9$. Im ersten Fall war der *Ugd* s., im zweiten Fall s.st.; *Sp* beidemal st.; $n = 31$.

---

[1]) R. Willstätter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 4458. [2]) R. Lespieau, M. Bourguel und R. Wakeman, Bl. Soc. chim. **4**, 51/52, 400. 1932. [3]) J. Weiler, Z. Physik **69**, 586. 1931. [4]) K. W. F. Kohlrausch, H. Kopper und R. Seka, Monatsh. Chem. **61**, 397. 1932. [5]) Withmore, J. Am. chem. Soc. **55**, III, 3803. 1933. [6]) D. H. Rank, J. chem. Physics, **1**, 572. 1933.

$\Delta\nu = 329$ (4b) (*k, e, c*); 416 (1) (*e, c*); 728 (10) (*k, f, e, c*); 790 (2b) (*k, e, c*); 917 (2b) (*k, f, e*); 1247 (7b) (*k, e*); 1450 (8b) (*k, e*); 2710 (3) (*k*); 2787 (2) (*q, k*); 2865 (10) (*k, e*); 2910 (12) (*q, k, e*); 2952 (14b) (*q, p, k, i, e*).

Ausserdem wurde eine eben noch erkennbare $C=C$-Frequenz beobachtet; aber so schwach, dass das störende Auftreten anderer Linien keinesfalls zu befürchten war.

16. *n*-Heptylchlorid $C_7H_{15} \cdot Cl$. Darstellung aus *n*-Heptylalkohol (FRAENKEL-LANDAU) mit Thionylchlorid in Dimethylanilin. Reinigung durch einmalige Destillation. Kp. 158·4° (Lit. 159°). Pl. 1339, m. F., $t = 31^1/_2$, *Ugd* s., *Sp* st.; $n = 54$.

$\Delta\nu = 248$ (4b) (*e, c, +b*); 272 (3) (*g, e, c*); 362 (2) ($\pm e, c$); 655 (8) (*k, f, e, c*); 720 (2) (*k, i, e*); 738 (2) (*k, i, e*); 795 ($^1/_2$) (*k, e*); 820 (2) (*k, e*); 888 (3b) (*k, e*); 1025 (2) (*k, e*); 1068 (4b) (*k, e*); 1115 (3) (*k, e*); 1167 (1) (*k, e*); 1303 (5b) (*k, e*); 1444 (8sb) (*k, e*); 2672 (2) (*k*); 2727 (2) (*k*); 2865 (12b) (*k, e*); 2905 (12b) (*q, k, e*); 2933 (12b) (*q, k, e*); 2958 (10) (*q, p, k, i, e*); 2993 (2) (*o, k, e*).

17. *n*-Heptylbromid $C_7H_{15} \cdot Br$ (FRAENKEL-LANDAU). Dreimalige Destillation, davon zweimal unter vermindertem Druck. Kp. 177° bis 179° (Lit. 178°). Pl. 1341, m. F., $t = 29$; Pl. 1342, o. F., $t = 17$; *Ugd* s. bis m.; *Sp* st.; $n = 62$.

$\Delta\nu = 206$ (3) (*f*, $\pm e, c$); 241 (2) (*e*); 339 (1) (*f, e, c*); 410 (1) ($\pm e$); 563 (10) (*k, i, f*, $\pm e, c$); 645 (7) (*k, i*, $\pm e, c$); 725 (1) (*e*); 784 ($^1/_2$) (*e*); 830 (1) (*e*); 892 (2b) (*k, e*); 1014 (1b) (*k, e*); 1072 (3, dopp.) (*k, e*); 1113 (2) (*k, e*); 1161 (0) (*e*); 1201 (1) (*k, e*); 1232 (1) (*k, e*); 1303 (5) (*k, e*); 1442 (6b) (*k, e*); 1459 (4b) (*k, e*); 2720 (2) (*k*); 2858 (10) (*p, k, i, e*); 2893 (12b) (*k, e*); 2932 (10) (*q, k, e*); 2961 (9) (*q, p, k, i, e*); 3008 (2) (*o, k, e*).

Eine handliche Röntgen-Vakuumkamera für beliebige tiefe Temperaturen.

Von

E. Pohland.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 5. 34.)

Die bisher beschriebenen Versuchsanordnungen für Röntgenaufnahmen bei tiefen Temperaturen weisen Mängel verschiedener Art auf. Es wird eine neue, einfach zu bauende und einfach zu handhabende Kamera beschrieben, bei der der Film und die Substanz in zwei voneinander getrennten Räumen untergebracht sind.

Kristallstrukturen homöopolarer Verbindungen sind bisher nur wenig untersucht worden. Da es sich gerade bei den einfachen homöopolaren Verbindungen meist um leicht flüchtige Substanzen handelt, so ist man gezwungen, für ihre Bearbeitung besondere Versuchsanordnungen zu treffen. Leider ist man bisher darauf angewiesen, die DEBYE-SCHERRERsche Pulvermethode oder das SEEMANN-BOHLIN-Verfahren zu benutzen, die Substanzen also möglichst feinkristallin zu kondensieren, da es bisher noch nicht möglich war, grössere Kristalle verfestigter Gase oder Flüssigkeiten zu züchten, wunschgemäss zu orientieren und während der Aufnahme[1]) vor Veränderungen zu bewahren.

Eine zur DEBYE-Untersuchung flüchtiger Verbindungen geeignete Kamera sollte folgenden Anforderungen genügen:

Die Temperatur der Substanz muss während der Aufnahme konstant und leicht messbar sein; weiterhin muss die Substanz auf beliebig verschiedene Temperaturen gebracht werden können, da gerade die Änderung der Struktur mit der Temperatur von besonderem Interesse ist.

Der Substanzträger muss mechanisch stabil sein, nur er darf tiefe Temperatur annehmen und zu seiner Bedeckung sollten möglichst geringe Substanzmengen erforderlich sein.

---

[1]) Eine erste „Drehkristall"-Aufnahme des β-Stickstoffes ist von RUHEMANN, M., Z. Physik **76** (1932) 368 beschrieben worden, bei der jedoch noch mit der experimentell gegebenen Orientierung vorliebgenommen werden musste und bei der mehrere Einzelkristalle gleichzeitig im Röntgenlicht standen.

Störungen durch Fremdkondensate flüchtiger Substanzen aus Film und Umhüllungspapier müssen ausgeschlossen werden können, ebenso eine Einwirkung der zu untersuchenden Substanz auf den Film.

Die Kamera muss leichten Filmwechsel gestatten, beim Zusammensetzen muss der Substanzträger automatisch zentriert werden.

Die Kamera muss ohne Schwierigkeiten im Röntgenlicht justiert werden können. Sie sollte endlich in jeder guten, an Präzisionsarbeit gewöhnten Werkstätte herstellbar sein.

Die bisher beschriebenen Versuchsanordnungen werden diesen Forderungen nur teilweise gerecht. So verwendet B. Broomé[1]), der als erster unterhalb Zimmertemperatur arbeitete, bei der Untersuchung des Benzols einen sehr primitiven Kälteschutz; einen verbesserten „Kälteofen" benutzt W. Eulitz[2]), der die gesamte Kamera auf niederer, naturgemäss nicht sehr konstanter Temperatur hält.

Die Mehrzahl der bisherigen Bearbeiter flüchtiger Substanzen, J. de Smedt und W. H. Keesom[3]), H. Mark und E. Pohland[4]), J. C. MacLennan und J. O. Wilhelm[5]), G. Natta[6]), machen Gebrauch von Dewar-Gefässen, die in eine dünne Glas- oder Quarzkapillare von 1 bis 2 mm Durchmesser auslaufen. Solche Apparate ermöglichen Aufnahmen nur bei bestimmten, festliegenden Temperaturen, die durch die Siedepunkte leicht beweglicher Flüssigkeiten (flüssige Luft, flüssiges Ammoniak) gegeben sind; dicke Badflüssigkeiten (Kohlensäure—Aceton-Gemische, flüssige Luft—Äther-Alkohol-Gemische) dringen entweder überhaupt nicht in die Kapillaren ein oder erwärmen sich dort sehr rasch. Die Verwendbarkeit solcher Apparate leidet weiterhin darunter, dass sich die Kapillaren leicht verstopfen und dass beim Abdampfen des Kühlungsmittels Feuchtigkeit in ihnen verbleibt, die dann beim Wiederabkühlen gefriert und so die Kapillaren sprengt; auch die Zentrierung ist mit Schwierigkeiten verknüpft.

Bei allen Versuchsanordnungen, die den Film und die Substanz im gleichen Vakuum haben, lassen sich Störungen durch Eiskondensate schlecht ausschliessen[7]), was dann besonders unangenehm wird,

[1]) Broomé, B., Physik. Z. **24** (1923) 124. [2]) Eulitz, W., Z. Kristallogr. **80** (1931) 204. [3]) de Smedt, J. und Keesom, W. H., Proc. Acad. Amsterdam **27** (1924) 839. [4]) Mark, H. und Pohland, E., Z. Kristallogr. **61** (1925) 293, 532; **62** (1925) 103. [5]) MacLennan, J. C. und Wilhelm, J. O., Trans. Roy. Soc. Canada **19** III (1925) 51. [6]) Natta, G., Accad. Naz. Linc. (6a) **11** (1930) 679. [7]) So beobachtet Vegard, L., Z. Physik **68** (1931) 184, 191, bei der Untersuchung des festen N_2O_4 gelegentlich Eislinien auf seinem Film.

wenn feuchtigkeitsempfindliche Substanzen untersucht werden sollen. Bei der Bearbeitung aggressiver Verbindungen ist umgekehrt der Film in Gefahr, beschädigt zu werden[1]).

Bisher umgeben nur B. Ruhemann und F. Simon[2]) ihr Präparat mit einem Glasschutzkörper, der möglichst dünnwandig gehalten wird, um die Strahlung nicht allzusehr zu schwächen.

Beschreibung der Kamera.

Die Kamera ist im wesentlichen aus Messing- oder Neusilberrohr und aus Messingplatten hergestellt; sie besteht aus drei Einzelteilen und ist in Zeichnung und Bild wiedergegeben.

Teil I ist ein topfartiges Gefäss mit drei Schraubfüssen und einem breiten aufgesetzten Ring, an dessen Aussenkante zwei Halter mit je zwei Justierschrauben (*A*) angebracht sind. In den Boden ist ein Anschlussrohr (im Schnitt nicht sichtbar) eingelötet; die Seitenwand trägt eine Eintrittsblende (*B*) für den Röntgenstrahl. Der Film liegt der Innenwand an und wird dort durch eine Feder gehalten.

Teil II ist ein ähnlich geformter, jedoch im Durchmesser etwas kleinerer Einsatz mit Ring, dessen Seitenwand geschlitzt ist, so dass die Sekundärstrahlung austreten kann. Dem ziemlich langen Blendenrohr (*C*) gegenüber sitzt ein ⊥-förmiges Rohr (*D*), das den Primärstrahl auffängt und in dem sich ein von oben her beobachtbarer Leuchtschirm (*E*) befindet.

Teil III ist ein Metall-Dewar (*F*) mit angesetztem Deckel (*G*) für die ineinander gestellten Teile I und II. Das Dewar-Gefäss besteht aus zwei ineinander geschobenen, oben mit einem kleinen Abstand verlöteten Neusilberrohren, die innen bzw. aussen hochglänzend poliert sind. Das Aussenrohr trägt einen Anschlussstutzen zur Evakuierung. In das innere Rohr ist als Boden eine Kupferplatte hart eingelötet, die in einen Zapfen (*H*) ausläuft. Das Ende des Zapfens und das Aussenrohr sind durch eine gewellte, sehr dünne Metallmembran miteinander verbunden, die die beim Kühlen auftretenden Spannungen aufnimmt. Der Kupferzapfen verjüngt sich entweder zu einem 1 mm starken Kupferdraht oder trägt einen mit einer leicht schmelzenden Legierung eingesetzten Platindraht gleichen Durchmessers.

[1]) Simon, F. und v. Simson, Cl., Z. Physik **21** (1924) 168, 174, berichten von Flecken, die ihre Filme durch Spritzer flüssiger Salzsäure erhielten. [2]) Ruhemann, B. und Simon, F., Z. physik. Chem. (B) **15** (1932) 389.

Der Messingplattendeckel hat einen Rohranschluss (J); über dem Leuchtschirm (E) befindet sich ein durch eine Glasplatte zu verschliessendes Schauloch (K); eine zweite Bohrung (im Schnitt nicht sichtbar) trägt eine Taschenlampenfassung mit Birne zur Innenbeleuchtung der Kamera.

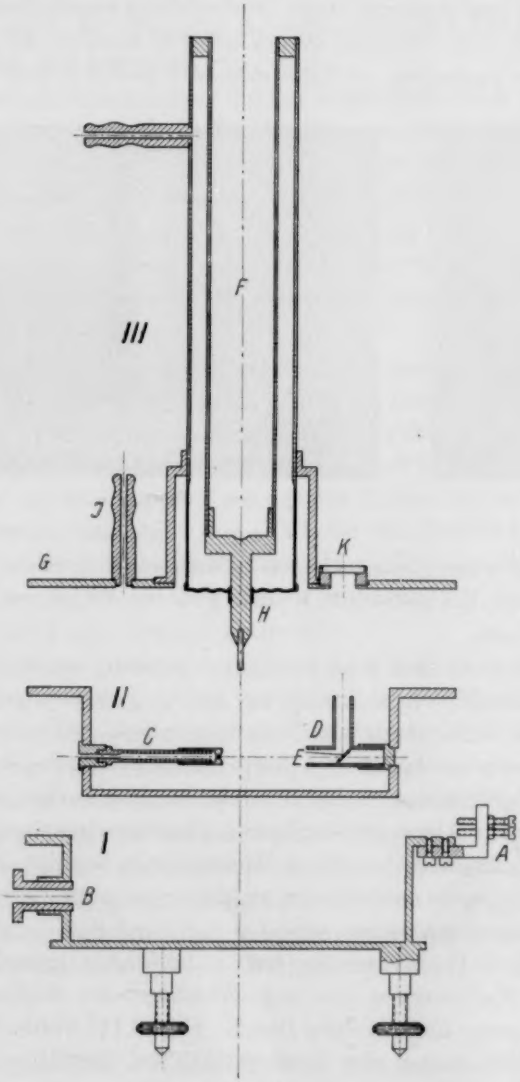


Fig. 1.

Vor der Inbetriebnahme ist die Blende an Teil I mit einer Zellophanfolie zu verkitten.

An Teil II wird der Schlitz mit dünnster Aluminiumfolie unter Benutzung von Wachs oder Picein vakuumdicht verschlossen. Sehr zu achten ist dabei darauf, dass die Folie keine feinsten Nadellöcher hat, die meist erst bei sorgfältiger Beobachtung gegen eine helle Lichtquelle in einem sonst dunklen Raum sichtbar werden. Ist keine nadellochfreie Folie verfügbar, so kann man sich dadurch helfen, dass man

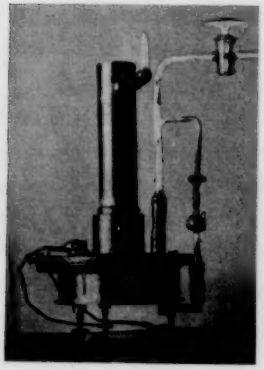


Fig. 2.

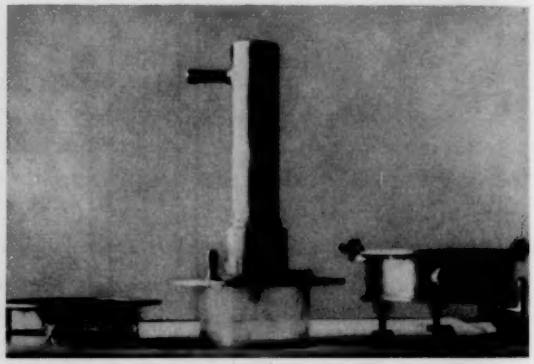


Fig. 3.

die Folie mit einer hauchdünnen Wachsschicht überschmilzt. Die Öffnung für die Einlassblende wird in gleicher Weise mit Aluminiumfolie verschlossen.

Das DEWAR-Gefäss wird mit einer grossen, dreistufigen Quecksilber-Dampfstrahlpumpe sorgfältig unter gleichzeitigem Abheizen evakuiert (die Verbindung zur Pumpe geschieht entweder durch eine Kupfer-Glasverschmelzung oder durch Gummischlauch-Glasrohr). Nach erfolgtem Auspumpen wird das Glasrohr an einer vorher angebrachten, möglichst weiten Abschmelzkapillaren durchgeschmolzen. Ein so bereitetes DEWAR-Gefäss wurde 6 Monate lang benutzt, ohne dass es seinen Wirkungsgrad verschlechtert hätte und ohne dass ein erneutes Evakuieren nötig geworden wäre.

Die Teile I, II, III werden nun so ineinander gestellt, dass zwei Reihen von Kerbmarken (an gegenüberliegenden Stellen der Ringe angebracht) genau übereinander liegen. II und III werden im Röntgenlicht unter Benutzung der Justierschrauben sorgfältig zentriert, so dass der Drahtschatten in die Mitte des Fluorescenzschirmes rückt.

Die Justierschrauben werden in ihrer Stellung durch Muttern und Gegenmuttern festgehalten. Die Zentrierung bleibt erhalten, wenn beim Wiederzusammensetzen II und III an die Justierschrauben gedrückt und die Kerbmarken zur Deckung gebracht werden.

Durchführung einer Aufnahme.

Die Kamera ist nunmehr betriebsbereit, der Vorgang bei einer Aufnahme ist der folgende.

Der einfach in schwarzes Papier eingehüllte Film wird in I eingelegt und mit einer Feder an die Wandung gedrückt, Teil II eingesetzt und die Kamera mit III verschlossen, wobei auf gutes Decken der Marken und vollständiges Anliegen an die Justierschrauben zu achten ist. Die Berührungsfläche von I, II, III wird von aussen mit einer dünnen Lage leicht schmelzbaren Wachses verkittet und die Kamera zur Beschickung mit der zu untersuchenden Substanz an eine Vakuumapparatur[1]) angesetzt.

Hierzu werden auf die Rohrenden an I und III Glasrohre mittels Vakuumschlauch aufgesetzt und durch einen Glasflachschliff und einen Hahn miteinander und mit der Vakuumapparatur verbunden. Das Evakuieren erfolgt zweckmässig durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage, die mit der Kamera mindestens 2 Stunden (am besten über Nacht) in Verbindung bleibt, um so die an den Metallwänden haftende geringe Wasserschicht zu entfernen. Das „Filmvakuum" wird vom „Hauptvakuum" alsbald nach dem Evakuieren vor dem Entwässern durch Schliessen des Hahnes getrennt.

Dann wird der Dewar mit flüssiger Luft oder einer Kältemischung gekühlt und der Draht so auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die Temperaturmessung erfolgt entweder durch ein um den Kupferzapfen gelegtes Thermoelement (Kupfer—Konstantan) oder einfacher durch ein Tensionsthermometer nach STOCK, das den Boden des Dewars berührt, bei geringeren Genauigkeitsansprüchen lässt sich auch ein geeichtes Pentanthermometer verwenden. Nun wird die vorher abgemessene Substanzmenge ankondensiert, was durch das Schauloch bei Einschaltung der Innenbeleuchtung gut beobachtet werden kann; die Menge selbst hängt von der Röntgenstrahldurchlässigkeit der Substanz ab.

---

[1]) Einzelheiten über eine solche siehe bei POHLAND, E., Z. anorg. allg. Chem. 201 (1931) 266.

Die Kamera wird von der Apparatur abgenommen (abgeschmolzen oder nach Schliessen eines Glashahnes abgeschnitten) und es folgt die Aufnahme, deren ungefähre Belichtungszeit aus der Helligkeit des Fluorescenzfleckes entnommen werden kann. Nach beendeter Belichtung wird die Kamera wieder an die Apparatur angesetzt, der Dewar auf Zimmertemperatur erwärmt und die Substanz in eine Vorlage abdestilliert und auf Unzersetztheit bzw. unveränderte Reinheit geprüft. Nach dem vorsichtigen Einlassen von trockener Luft in Haupt- und Filmvakuum gleichzeitig wird durch leichtes Erwärmen die Wachsdichtung abgeschmolzen, die Kamera in ihre Einzelteile zerlegt und der Film zur Entwicklung herausgenommen.

Erprobung der Kamera.

Die Kamera wurde praktisch erprobt bei der Strukturuntersuchung des Siliciumtetrabromides, das besonders feuchtigkeitsempfindlich und dessen Struktur[1]) temperaturbedingt ist. Auch vom elementaren Brom konnten ohne Schwierigkeiten gute Aufnahmen erhalten werden.

Über die Gitterstruktur des Siliciumbromides soll demnächst in dieser Zeitschrift ausführlich berichtet werden. Die kubische Form, die in einem Temperaturgebiet von etwa 30° unterhalb des Schmelzpunktes stabil ist, hat ein einfaches kubisches Gitter, der Elementarwürfel hat eine Kantenlänge von 10·8 Å und enthält 8 Moleküle Siliciumbromid.

Bei den Versuchen stellte sich heraus, dass die Güte der Photogramme im wesentlichen von zwei Faktoren abhängig ist, nämlich von der Korngrösse der Kriställchen und von der Menge der aufgebrachten Substanz. Die Korngrösse lässt sich weitgehend beeinflussen durch die Ankondensierungsgeschwindigkeit. Bei nicht ausreichender Substanzmenge fallen schwache Linien aus und die Linien des Trägerdrahtes treten stark hervor; bei zu grosser Menge wird der Primärstrahl fast völlig absorbiert (dadurch das Ansetzen an die Röntgenröhre stark erschwert) und die Linien grosser Ablenkungswinkel durch Allgemeinschwärzung verdeckt. Optimale Ankondensierungsgeschwindigkeit und Substanzmenge lassen sich leicht empirisch finden.

Die vorliegende Arbeit wurde im Davy-Faraday Research Laboratory, London, durchgeführt, dessen Direktoren Sir William H. Bragg

[1]) Pohland, E., Z. anorg. allg. Chem. **201** (1931) 273.

und Dr. A. Müller ich in mannigfacher Weise zu Dank verpflichtet bin. Auch den Herren C. H. Jenkinson und H. Smith möchte ich meine Anerkennung für ihre stete Hilfsbereitschaft aussprechen.

Zusammenfassung.

Es wurde eine dreiteilige, ganz aus Metall hergestellte Röntgen-Vakuumkamera beschrieben, die es gestattet, Substanzen in einer für Debye-Aufnahmen geeigneten Korngrösse auf einen auf beliebige, tiefe Temperaturen zu bringenden Metalldraht bei gleichzeitiger optischer Beobachtung aufzukondensieren. Eine einmalige Justierung der Einzelteile zueinander genügt, um eine stets unveränderte zentrale Lage des Metalldrahtes zu gewährleisten. Der Film ist in einem vom Hauptraum getrennten Hilfsvakuum untergebracht, so dass die im Film enthaltenen reichlichen Mengen Wassers keine störenden Einflüsse ausüben können. Beim Ansetzen der Kamera an die Röntgen-Lichtquelle wird der Drahtschatten auf einem Fluorescenzschirm beobachtet.

Das Wachstum von Metallkristallen im Metalldampf. III.

Von

M. Straumanis.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 3. 34.)

Zur Prüfung der Theorie des homöopolaren Kristallwachstums von Kossel und Stranski wurden Sublimationsversuche des Magnesiums unter verschiedenem Druck (0·001 bis 360 mm *Hg*, Wasserstoffatmosphäre) und bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes des *Mg* durchgeführt. Die erhaltenen Kriställchen wurden vermessen. Frühere Sublimationsversuche mit *Cd* wurden durch neue Messungen ergänzt. Ein Vergleich der Wachstumsformen und -erscheinungen der drei hexagonalen Metalle (*Mg*, *Zn*, *Cd*) dichtester Kugelpackung wird gegeben.

Einleitung.

Über das Verdampfen und Sublimieren des Magnesiums im Vakuum liegt eine Reihe von Arbeiten vor[1]); aber diese beschäftigen sich wenig mit der Vermessung der sublimierten Kriställchen. Genauere Messungen hat Hlawatsch[2]) durchgeführt und gefunden, dass *Mg*-Kriställchen durch die Flächen 0001, 1010 und 1011 begrenzt werden. Aber auch diese Messungen haben für das oben aufgeworfene Ziel nur orientierende Bedeutung: denn es handelt sich ja bei der Prüfung der Folgerungen der Theorie des homöopolaren Kristallwachstums darum, festzustellen, ob Formen vorkommen, die nicht durch die Theorie gefordert werden. Es muss deshalb eine möglichst grosse Zahl von Kriställchen auf mögliche Abweichungen von der Theorie untersucht werden. Weiter müssen die Kriställchen unter möglichst verschiedenen Umständen und sehr langsam gewachsen sein. Letzteres darum, um den Voraussetzungen, unter welchen der theoretische Aufbau der Kristalle erfolgte (die berechneten Formen sind nämlich Gleichgewichtsformen)[3]), möglichst nahe zu kommen. Diesen Forderungen genügt keine der schon vorliegenden Arbeiten. Es wurden deshalb die Wachstumsformen des Magnesiums von neuem bestimmt.

---

[1]) Arbeiten in der letzten Zeit: W. Kaufmann und P. Siedler, Z. Elektrochem. **37**, 492. 1931. J. Hérenguel und G. Chaudron, C. r. **195**, 1272. 1932. Chim. Ind. **27**, 348. 1932. [2]) Hlawatsch, Z. Krist. **32**, 497. 1900. [3]) J. N. Stranski und R. Kaischew, Z. Krist. **78**, 373. 1931.

Arbeitsweise.

Die Versuchsanordnung war im wesentlichen dieselbe, wie schon in den früheren Arbeiten beschrieben[1]). Da aber das sublimierte Magnesium sich an den Glaswänden des Sublimationsrohres sehr fest hielt und meistens einen zusammenhängenden Überzug bildete, der sich nach unten zu (mit zunehmender Temperatur) noch verdickte, so war es unmöglich einzelne Kriställchen ohne Deformation zur Messung der Winkel von der Glasunterlage abzulösen. Ausserdem reduziert der Magnesiumdampf bekanntlich das Glas, das sich bald nach dem Beginn der Verdampfung dunkelbraun färbt. In das Sublimationsrohr wurde deswegen ein Eisenblech so hineingeschoben, dass es sich an die inneren Wände des Rohres anschmiegte (Fig. 1). Das Magnesium sublimierte dann aufs Blech in einzelnen Kriställchen, die jetzt leicht von der Unterlage ohne Deformation abgehoben werden konnten.

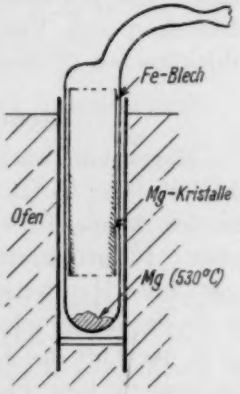


Fig. 1. Sublimationsrohr aus schwer schmelzbarem Glas mit Eisenblecheinlage.

Die Versuche wurden immer folgendermassen durchgeführt. Es wurde zuerst der Ofen angeheizt, auf die Temperatur von etwa 530° C (Schmelzpunkt des *Mg* 650°) gebracht und mit Hilfe von Eisenwiderstandslampen in den Grenzen von 3° konstant gehalten. Dann wurde in den Ofen das schon für den Versuch vorbereitete Sublimationsrohr (einmal sublimiertes Magnesium enthaltend, Fig. 1) geschoben, an die Hochvakuumpumpen angeschlossen und auf ein möglichst hohes Vakuum gebracht. Sobald die einsetzende Verdampfung durch den sich bildenden Beschlag im oberen Teile des Rohres festgestellt werden konnte, wurde soviel Wasserstoff in die Apparatur hineingelassen, bis sich der gewünschte Druck einstellte. Diese Vorbehandlung im Hochvakuum war besonders dann notwendig, wenn der Verdampfungsversuch bei höherem Druck (über 10 mm *Hg*) erfolgen sollte; denn es kam vor, dass ohne diese Massregel die Verdampfung überhaupt nicht einsetzte. Es ist das durch die auf den *Mg*-Kristallen immer vorhandene Oxydschicht zu erklären. Diese Schicht kann nun viel leichter im Hochvakuum, als bei höherem Gasdruck durchbrochen

[1]) M. Straumanis, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 317. 1931; **19**, 64. 1932.

werden. Erst an den von der Oxydschicht entblössten Stellen kann die Verdampfung des Metalles (auch bei nachträglicher Vergrösserung des Druckes) beginnen und sich seitwärts und in die Tiefe der Kristallite fortsetzen[1]).

Nach einigen Stunden wurde das Sublimationsrohr von den Pumpen abgeschmolzen und der Versuch, 20 bis 120 Stunden, je nach Grösse des im Rohr herrschenden Gasdruckes, fortgesetzt. Dann wurde der obere Teil des Glasrohres abgesprengt, das Eisenblech herausgezogen und die auf dem Blech vorhandenen Kriställchen untersucht. Die Winkelmessung erfolgte ebenso wie früher unter einem Mikroskop mit Vertikalilluminator und mit Hilfe des drehbaren Objekttisches (Mikroskop-Goniometer)[2]).

Eigenschaften der Magnesiumkristalle.

Magnesium wächst im Dampf zu viel grösseren Kristallen aus, als Zink oder Cadmium. Die Kristalle sind weniger flächenreich als die des Zinkes, haben aber dessenungeachtet ein sehr schönes Aussehen. In grösserem Raum gewachsen bilden sie ein glänzendes kristallines Haufwerk[3]). Die Kristalle sind jedoch weniger beständig, als die des Zinkes oder Cadmiums: schon nach einigen Wochen nehmen sie in der Luft des Laboratoriums ein mattes Aussehen an, während *Zn*- und *Cd*-Kristalle ihren Glanz jahrelang behalten. An der Luft erwärmt nehmen *Mg*-Kristalle einen gelblichen Glanz an, wohl infolge der Ausbildung von Oxydschichten. Diese Oxydschichten bleiben als sehr leichte iridisierende Häute erhalten, wenn man den darunter befindlichen Kristall verdampft[3]).

Magnesiumkriställchen sind sehr leicht deformierbar. Die Deformation lässt sich an der parallelen Streifung auf den vorher spiegelnden Prismen- und Pyramidenflächen, infolge der Ausbildung von Gleitflächen, leicht erkennen. Der Gleitvorgang auf der Basisfläche bei stärkerer Beanspruchung erfolgt ganz ebenso, wie schon früher beim Zink beschrieben, indem sich der Kristall in gleitende dünne Lamellen aufteilt. Die Gleitung dauert bis zur Verfestigung der einzelnen

[1]) Das wurde bei der Verdampfung von *Zn*- und *Cd*-Kristallen festgestellt (Z. physikal. Ch. (B) **13**, 330. 1931. Vgl. hierzu W. Kaufmann und P. Siedler, Z. Elektrochem. **37**, 494. 1931). [2]) Mikroskop von C. Reichert, Wien; drehbarer Objekttisch von R. Fuess, Berlin-Steglitz. Näheres: M. Straumanis, Z. physikal. Ch. (B) **19**, 66 (Fig. 2). 1932. Z. techn. Phys. **12**, 576. 1931. [3]) W. Kaufmann und P. Siedler, Z. Elektrochem. **37**, 494. 1931.

Schichten an[1]). Die Gleitrichtung ist ebenfalls die digonale Achse I. Stellung[2]). Zwillingsstreifen auf der Basisfläche lassen sich jedoch schwerer erzeugen, als beim Zink.

Versuchsergebnisse.

Es wurden im ganzen 46 Kriställchen sechs Versuchsrohren entnommen, goniometrisch untersucht. In jedem der Rohre erfolgte das Wachstum bei anderem Wasserstoffdruck und anderer Versuchsdauer, wie das aus der Tabelle 1 zu ersehen ist.

Tabelle 1. Umstände, unter denen das Wachstum der untersuchten Kriställchen erfolgte.

H_2-Druck in mm *Hg*	Versuchsdauer in Stunden	Temperatur des verdampfenden *Mg*	Zahl der untersuchten Kristalle
6	120	~ 530	12
12	20	530	13
18	32	533	5
35	51	550	5
110	74	540	4
380	120	540	7

Die untersuchten Kriställchen hatten alle dasselbe Aussehen, einerlei, ob sie an wärmeren oder kälteren Stellen des *Fe*-Bleches gewachsen waren: sie waren mit einigen Ausnahmen nur durch die Flächen 0 0 0 1, 1 0 1 0 und 1 0 1 1, die jedoch in verschiedenster Ausdehnung auftraten, begrenzt. Ausserdem liessen sich an sechs Kriställchen noch acht kleine Flächen (zusammen) feststellen, die eine Neigung von 28·9—32·9° zur 0 0 0 1 in I. Stellung besassen, und somit als 1 0 $\bar{1}$ 3 (ber. 32·0°) aufgefasst werden könnten. Diese sechs Kriställchen waren jedoch sehr unvollkommen entwickelt und besassen ein angeschmolzenes Aussehen[3]). Einige von ihnen waren in der nächsten Nähe des verdampfenden Metalles gewachsen, bei den übrigen trat die Fläche auf der zum Glase gewandten Seite auf. Man hat hier also sicherlich mit Nichtgleichgewichtsformen zu tun. Die Formen, die die meisten *Mg*-Kristalle besizten, sind in den Fig. 2—6 gezeichnet. In Wirklichkeit sind die Kristalle nicht so regelmässig, meistens liegen nur Bruchstücke vor. Es muss hinzugefügt werden, dass die Zahl der durchmusterten Kristalle eine viel grössere als 46 war, denn zur Winkelmessung gelangten meistens solche, die, unter

[1]) M. Straumanis, Z. Krist. **83**, 29. 1932. [2]) E. Schmid, Z. Elektrochem. **37**, 450. 1931. [3]) M. Straumanis, Z. physikal. Ch. (B) **19**, 72. 1932.

dem Präpariermikroskop betrachtet, Abweichungen von dem üblichen Aussehen zu besitzen schienen. Trotzdem liessen sich in überwiegender Mehrzahl nur die höher erwähnten Flächen feststellen.

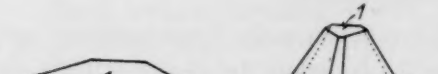


Fig. 2.

Fig. 3.

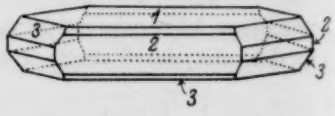


Fig. 4.

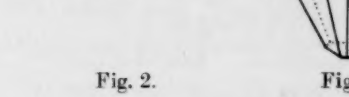


Fig. 5.

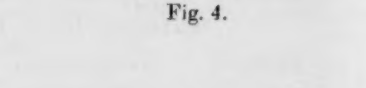


Fig. 6.

Fig. 2—6. Durch Sublimation gebildete Magnesiumkristalle. Idealform. Es sind immer: *1* = Basisfläche (0 0 0 1), *2* = Prismenfläche I. Stellung (1 0 $\bar{1}$ 0); *3* = Pyramidenfläche I. Stellung (1 0 $\bar{1}$ 1).

Allerdings ist es nicht ausgeschlossen, dass *Mg*-Kristalle abweichender Tracht entstehen würden, wenn man das Wachstum unter anderen Umständen leiten würde. Hier kämen in Betracht: 1. Verschiedene Gase im Rohr, 2. höhere Verdampfungstemperaturen bei höherem Gasdruck und 3. noch viel langsameres Wachstum. Doch scheint die Wahrscheinlichkeit, dass Kristalle anderer Tracht sich bilden könnten, gering zu sein; ähnliche Versuche wurden deshalb nicht unternommen.

Beim Wachstum von *Zn*- und *Cd*-Kristallen bilden sich überwiegend solche mit schichtartigem Bau[1]) und zwar, wenn der Gasdruck im Rohr eine gewisse Grenze übersteigt ($\sim$ 4 mm beim *Zn*). Es wurde deshalb auch beim Magnesium durch Erhöhung des Druckes bis zu einer $^1/_2$ Atm. versucht, solche Kristalle herzustellen. Allein die Versuche schlugen fehl: es liessen sich nur im besten Fall Kristalle

[1]) Z. physikal. Ch. (B) **13**, 324. 1931; **19**, 74. 1932.

mit dickeren übereinander liegenden Schichten, die durch die Flächen 0 0 0 1, 1 0 $\bar{1}$ 0 und 1 0 $\bar{1}$ 1 begrenzt waren, herstellen (Fig. 6). Diese haben jedoch nur geringe Ähnlichkeit mit den schichtartigen *Zn*- und *Cd*-Kristallen.

Cadmiumkristalle.

Es gelang bisher mit *Cd* nur schichtartige Kristalle herzustellen[1]). In der Absicht auch mit diesem Metall Kristalle mit grösseren Flächen, gleich dem *Mg* oder *Zn*, zu erhalten, wurde eine Reihe neuer Versuche angestellt. In diesen wurde die Verdampfungstemperatur, hauptsächlich aber der Wasserstoffdruck im Versuchsrohr variiert. Dessen ungeachtet war die überwiegende Mehrzahl der Kristalle nur schichtartig gewachsen, indem die Anlage neuer Schichten von der Mitte der vorhandenen Basisflächen begann und das weitere Wachstum dann in Richtung der digonalen Achsen II. Stellung erfolgte. Die seitliche Begrenzung der sechseckigen Blättchen konnte ebenso wie früher nicht bestimmt werden, weil die einzelnen Schichten zu dünn waren. Ganz vereinzelt traten aber auch schlecht ausgebildete Kriställchen der gesuchten Form auf, von denen nur eins im Durchmesser von etwa 0·2 mm durchweg vermessen werden konnte. Es besass das Aussehen einer Bipyramide (Fig. 2)[2]). Der Kristall war in einem Rohr gewachsen, das mit Wasserstoff von 23 mm Druck gefüllt worden war. Die Temperatur des verdampfenden Cadmiums betrug 320° und das Wachstum der Kristalle dauerte 104 Stunden. Jedenfalls beweist dieser Versuch, dass sich auch *Cd*-Kristalle mit grösseren glatten Flächen bilden können, die vollkommen den des Magnesiums ähnlich sind, doch fällt es schwer, die nötigen Wachstumsbedingungen zu finden. Ob ausser den Flächen 0 0 0 1, 1 0 1 0 und 1 0 1 1 bei Cadmiumkristallen noch andere auftreten, ist ungewiss, da nur ein Kriställchen vermessbar war.

Cadmium verdampft auch im Wasserstoff beim Druck von 1 Atm. ziemlich schnell, wenn das Metall über den Schmelzpunkt erhitzt wird.

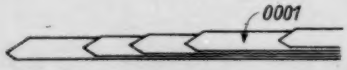


Fig. 7. Spitze eines Haarkristalls aus *Cd*.

[1]) Z. physikal. Ch. (B) **13**, 324. 1931. [2]) In der Arbeit von W. A. Kahlbaum, K. Roth und P. Siedler, Z. anorg. Ch. **29**, 268 (Fig. 22). 1902 findet man ein ähnliches Kristallbruchstück gezeichnet.

Es sublimieren in diesem Fall ausser den grossen schichtartigen Kristallen noch sehr dünne Lamellen und Haarkristalle, deren Längsachsen mit der diagonalen Achse I. Stellung zusammenfallen[1]). Der schichtartige Bau und das Wachstum solcher Kristalle erhellt aus der Fig. 7. Die Dicke der Schichten ist die gleiche, wie schon früher bschrieben[2]).

Unterschiede in der Form sublimierter *Mg*-, *Zn*- und *Cd*-Kristalle.

Obgleich diese drei Metalle zur Klasse der hexagonalen dichtesten Kugelpackung gehören, und der Unterschied nur in der vom *Mg* bis zum *Cd* immer stärker zunehmenden Abweichung von dieser Packung besteht, ist die äussere Kristallform der drei Metalle doch voneinander verschieden, wie das aus der folgenden Zusammensetzung zu ersehen ist.

Tabelle 2. Die Form sublimierter *Mg*-, *Zn*- und *Cd*-Kristalle und der Vergleich mit der theoretisch geforderten.

	c/a[3])	Aussehen der Kristalle	Vorkommende Flächenformen	Theoretisch geforderte Flächen bei Berücksichtigung von 1, 2 oder 3 Nachbarn	
				1,	2 oder 3
Mg	1·624	Kristalle mit grossen spiegelnden Flächen	0001, $10\bar{1}0$, $10\bar{1}1$		
Zn	1·856	Kristalle mit ebensolchen kleineren Flächen	0001, $10\bar{1}0$, $10\bar{1}1$, $11\bar{2}0$	0001 $10\bar{1}0$ $10\bar{1}1$	0001 $10\bar{1}0$ $10\bar{1}1$
		Schichtartige Kristalle	0001, Pyramidenflächen unter verschiedenen Winkeln		$10\bar{1}2$ $11\bar{2}0$
Cd	1·885	Fast nur schichtartige Kristalle	0001, Pyramidenflächen unter verschiedenen Winkeln		
		Vereinzelte kleine Kristalle	0001, $10\bar{1}0$, $10\bar{1}1$		

Die Tabelle zeigt, dass die Fähigkeit zur Bildung grosser Kristalle mit spiegelnden, bestimmten Flächen vom *Mg* bis zum *Cd* (steigendes c/a) abnimmt, während die Förderung der Bildung schichtartiger

[1]) Gefolgert aus Drehkristallaufnahmen um die Längsachse. [2]) Z. physikal. Ch. (B) **13**, 330. 1931. [3]) Nach W. Stenzel u. J. Weerts, Z. Krist. **84**, 42. 1932.

Kristalle in derselben Reihenfolge zunimmt. Dass diese Verhältnisse nicht unmittelbar durch die Abweichung von der dichtesten Kugelpackung erklärt werden können, wurde schon früher festgestellt: I. N. STRANSKI[1]) konnte nämlich zeigen, dass sich die theoretisch abgeleitete Gleichgewichtsform nicht ändert, wenn die Abweichungen von der hexagonalen dichtesten Kugelpackung berücksichtigt werden.

Was nun die Forderungen der Theorie des homöopolaren Kristallwachstums von STRANSKI[2]) betrifft, so zeigt die Tabelle, dass im Falle des Magnesiums und vielleicht auch in dem des Cadmiums die Tracht dieser Kristalle vollständig mit der theoretisch geforderten zusammenfällt. Die Übereinstimmung wird jedoch erst dann erzielt, wenn man bei den Berechnungen nur die erstnächsten Nachbarn berücksichtigt, mithin annimmt, dass die Kräfte, die von einem Gitterpunkt ausgehen, mit der Entfernung so schnell abnehmen, dass ihre Wirkung auf die zweitnächsten Nachbarn von untergeordneter Bedeutung für die Ausbildung der Gleichgewichtsform der *Mg*- und *Cd*-Kristalle wird[3]). Anders sind die Verhältnisse beim Zink, denn hier tritt noch die Flächenform 1 1 $\bar{2}$ 0 auf. Rechnet man aber mit den erst- und zweitnächsten Nachbarn, so müsste ausserdem noch die Form 0 1 $\bar{1}$ 2 auftreten, die jedoch experimentell nicht gefunden werden konnte. Es ist aber zu erwarten, dass die weitere Entwicklung der Theorie hier Aufklärungen geben wird.

In noch einer Hinsicht unterscheiden sich die *Mg*-Kristalle von denen des *Zn*: während es bei letzterem Metall vorkommt, dass die Flächen 0 0 0 1 und 1 0 $\bar{1}$ 0 direkt miteinander zusammenstossen (auch bei stärkster Vergrösserung sind Zwischenflächen nicht zu entdecken), konnte ähnliches beim *Mg* nicht beobachtet werden. Zwischen der 0 0 0 1 und 1 0 $\bar{1}$ 0 befand sich stets eine, wenn auch manchmal sehr schmale 1 0 $\bar{1}$ 1-Fläche.

---

[1]) Laut einer freundlichen brieflichen Mitteilung; siehe auch I. N. STRANSKI, R. KAISCHEW und L. KRASTANOW, Z. Krist. **88**, 325. 1934. [2]) I. N. STRANSKI und R. KAISCHEW, Z. Krist. **78**, 383. 1931. I. N. STRANSKI und L. KRASTANOW, Z. Krist. **83**, 155. 1932. I. N. STRANSKI, R. KAISCHEW und L. KRASTANOW, Z. Krist. **88**, 325. 1934. [3]) Nach einer freundlichen persönlichen Mitteilung von Herrn STRANSKI tritt bei der Ableitung der Gleichgewichtsform unter der Berücksichtigung der nur erstnächsten Nachbarn die Fläche 11$\bar{2}$0 in minimalster Ausdehnung als Schnittkante der Flächen 10$\bar{1}$0 und 01$\bar{1}$0 stets auf. Man darf aber daraus nicht schliessen, dass sie auch an der Gleichgewichtsform vorhanden sein muss, wie das zuerst angenommen wurde. Vgl. auch M. STRAUMANIS, Z. physikal. Ch. (B) **19**, 73 (Anmerkung während der Korrektur). 1932.

Worauf das Fehlen schichtartiger Kristalle beim *Mg* und umgekehrt das weitaus überwiegende Vorkommen dieser beim *Cd* zurückzuführen ist, schuldet uns ebenfalls die Theorie noch eine Antwort. Es ist aber möglich, dass die Gitter der drei Metalle (ausser dem verschiedenen c/a) noch Abweichungen aufweisen, die durch die röntgenographische Strukturanalyse nicht entdeckt werden können, oder der Beobachtung entgangen sind[1]).

Zusammenfassung.

Magnesiumkristalle, in einer Wasserstoffatmosphäre unter vermindertem Druck langsam gewachsen, sind nur durch die Flächen 0 0 0 1, 1 0 $\bar{1}$ 0 und 1 0 $\bar{1}$ 1 begrenzt, was vollständig mit den Forderungen der Theorie von STRANSKI übereinstimmt, wenn bei den Berechnungen nur erstnächste Nachbarn eines Gitterpunktes berücksichtigt werden.

Magnesiumkristalle sind äusserst leicht deformierbar. Der Gleitvorgang erfolgt ganz ebenso wie beim Zink.

Schichtartig gewachsene Kristalle (wie beim *Zn* und *Cd*) konnten nicht hergestellt werden.

Die Orientierung der Kristalle zur Eisenunterlage ist regellos.

Unter bestimmten Umständen wachsen ganz vereinzelt auch Cadmiumkriställchen, die durch die Flächen 0 0 0 1, 1 0 $\bar{1}$ 0 und 1 0 $\bar{1}$ 1 begrenzt sind.

[1]) Diese könnten z. B. bei den drei Metallen in einer voneinander abweichenden Verteilung des Kraftfeldes um die Gitterpunkte bestehen.

Riga, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Lettländischen Universität.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.

Untersuchungen über die photosensibilisierende Wirkung von Jod.

Die isomere Umwandlung von Allo-cinnamyliden-essigsäure in die Normalform.

Teil I.

Von

J. C. Ghosh, D. S. Narayana Murthi und D. N. Das Gupta.

(Eingegangen am 26. 2. 34.)

Der Mechanismus der durch Jod sensibilisierten isomeren Umwandlung von Allo-cinnamyliden-essigsäure in Benzol ist von der Umwandlung in Alkoholen und Chloroform sehr verschieden. Auf Grund der Annahme, dass die primäre Reaktion in der Photodissoziation von Jodmolekülen in die Atome besteht, wird folgender Kettenmechanismus aufgestellt.

(1) $J_2+h\nu \rightarrow J+J$; (2) $J+J \rightarrow J_2$;
(3) $J+A \rightarrow JA$; (3′) $JA \rightarrow J+B$;
(4) $J+B \rightarrow JB$; (5) $JB+A \rightarrow J+B+B$.

(A bedeutet ein Molekül der Allosäure, B ein Molekül der normalen Säure). Auf Grund dieses Mechanismus ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion der Ausdruck $\frac{1}{t}\ln\frac{A}{A-x}$, wobei jetzt A die mit einer empirischen Konstante (1·33) multiplizierte Anfangskonzentration der Allosäure darstellt.

Die Aktivierungsenergie wird nach der Stosstheorie auf Grund der Annahme berechnet, dass ein Stoss zwischen zwei Jodatomen bei Anwesenheit von Lösungsmittelmolekülen als dritte Körper immer zur Bildung eines normalen Jodmoleküls führt. Die so gefundenen Werte stimmen mit den nach der Arrheniusschen Gleichung aus dem Temperaturkoeffizienten berechneten Werten der Aktivierungswärme überein.

A. Einleitung.

Die Kinetik der isomeren Umwandlung von Allo-cinnamyliden-essigsäure durch Jod als Photosensibilisator wurde bereits in Lösungen von reinem Methylalkohol, Äthylalkohl und in Gemischen aus Alkohol, Chloroform und Wasser untersucht[1]). Die Umwandlungsgeschwindigkeit in diesen Lösungsmitteln konnte quantitativ durch die Gleichung

$$-\frac{dc}{dt}=kc\frac{I_0}{Nh\nu}(1-e^{-\varepsilon c'})e^{-\varepsilon'/\varepsilon} \qquad (1)$$

wiedergegeben werden; darin bedeuten c, c' die molare Konzentration der Allosäure bzw. des Jods, ε den molaren Extinktionskoeffizienten

[1]) Ghosh und Mitra, J. Indian chem. Soc. **8**, 273. 1926. Ghosh und Das Gupta, J. physical Chem. **34**, 2771. 1930.

des Jods in dem betrachteten Lösungsmittel, I_0 die Intensität der einfallenden Strahlung, τ' die normale Lebensdauer eines angeregten Jodmoleküls und τ das Zeitintervall zwischen aufeinanderfolgenden Stössen zwischen einem angeregten und einem normalen Jodmolekül. Man ersieht aus Gleichung (1), dass die monomolekulare Geschwindigkeitskonstante $-\frac{1}{c}\frac{dc}{dt}$ der Intensität der einfallenden Strahlung proportional ist und mit zunehmender Jodkonzentration bei konstantem I_0 ein Maximum durchläuft; die Werte von k und τ' hängen natürlich von der Natur des Lösungsmittels ab. Es ergab sich so ein Parallelismus zwischen der Auslöschung der Fluoreszenz des Joddampfes durch Stösse mit unangeregten Jodmolekülen und dem Verschwinden der Sensibilisierungsfähigkeit der angeregten Moleküle bei jenen Stössen in den als Lösungsmittel verwendeten Alkoholen.

Die von Eggert und Borinisky[1]) sowie von Wachholz[2]) untersuchte isomere Umwandlung von Maleinester in Fumarester in CCl_4 durch Brom als Photokatalysator hat — abgesehen von der analogen Proportionalität der umgewandelten Substanzmenge zur Intensität der absorbierten Strahlung — keine Berührungspunkte mit der obigen Umwandlung. Wir glaubten, dass dies unterschiedliche Verhalten auf einer spezifischen Wirkung der verwendeten Lösungsmittel beruhen könnte. Da nun Flüssigkeiten wie Benzol als neutrale Lösungsmittel angesehen werden (ihre Moleküle sind symmetrisch und besitzen sehr kleine Dipolmomente), haben wir die isomere Umwandlung jener Allosäure in diesem Lösungsmittel unter der Wirkung zweier monochromatischen Strahlungen einer *Hg*-Lampe untersucht.

B. Experimenteller Teil.

1. Bestimmungsmethode. Die beschränkte Löslichkeit der normalen Säure in Benzol erfordert die Benutzung verdünnter Lösungen. Die frühere Methode (loc. cit.) zur Bestimmung der in die Normalform umgewandelten Menge Allosäure wurde wie folgt abgeändert: In bestimmten Zeitabständen wurden je 1·86 cm³ des Reaktionsgemisches, das beide Säureformen enthielt, in verschliessbare Flaschen von 50 cm³ Inhalt, die wasserfreies Natriumthiosulfat enthielten, pipettiert. Die Flaschen wurden nach der Reaktion des Jods und Entfärbung der Lösung in einen Vakuumexsiccator gebracht und das Benzol mit

[1]) Eggert und Borinisky, Physikal. Z. **25**, 19. 1924. [2]) Wachholz, Z. physikal. Ch. **125**, 1. 1927.

einer leistungsfähigen Ölpumpe bei 25° C im Dunkeln abgesaugt. Hierbei fand keine weitere Umwandlung der Allosäure statt. Dann wurden 2 cm^3 trockener rückdestillierter Tetrachlorkohlenstoff zugegeben und die Flaschen zur Lösung der Säuren in dem festen Rückstand gut geschüttelt; die Allosäure ist im CCl_4 viel löslicher als die normale Säure. Hiernach blieben die Flaschen über Nacht im Thermostaten stehen. Von dem klaren Teil der Lösung wurde 1 cm^3 abpipettiert und gegen 0·00113 norm. Barytwasser titriert. Tabelle 1 enthält die so gefundenen Löslichkeiten der normalen Säure in Molen pro Kubikzentimeter CCl_4.

Tabelle 1.

Temperatur (° C)	17	25·5	29·8	32·5	35
Löslichkeit pro Kubikzentimeter in Molen · 10^6	8·08	13·12	15·24	16·65	17·64

Aus der Löslichkeitskurve der normalen Säure in CCl_4 wurde die bei der Temperatur des Thermostaten in 1 cm^3 enthaltenen Menge dieser Säure bestimmt. Die Differenz zwischen der gesamten Säuremenge in 1 cm^3 CCl_4 und der Löslichkeit der normalen Säure ergab die Menge Allosäure, die durch 1 cm^3 CCl_4 aus dem festen Rückstand gelöst worden war. Die in 1·86 cm^3 der benzolischen Lösung enthaltene Gesamtmenge an Allosäure ist doppelt so gross.

2. Die Apparatur. Die Strahlung der konstant brennenden Quarz-Quecksilberlampe wurde durch verschiedene Linsen parallel gemacht und durch eine gläserne Zelle von 2 cm Dicke, die zur Aussonderung der ultraroten Strahlung eine verdünnte Kupfersulfatlösung enthielt, sowie durch ein Wrattensches „Quecksilber-Monochromat"-Filter geschickt; wir benutzten das grüne und das violette Filter. Das monochromatische Strahlenbündel gelangte dann in das rechteckige Reaktionsgefäss, das in einem doppelwandigen und mit einem Fenster versehenen Metallgefäss stand; letzteres wurde durch zirkulierendes Wasser aus einem Thermostaten auf konstanter Temperatur gehalten. Die Intensität der einfallenden Strahlung und der von der Lösung absorbierte Bruchteil wurden mit einer Mollschen Thermosäule und einem Galvanometer gemessen, das gegen eine Standard-Hefnerlampe geeicht worden war.

3. Präparative Einzelheiten. Die Allo-cinnamyliden-essigsäure $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CH = CH \cdot COOH$ wurde nach der Methode von Liebermann[1]) hergestellt. Wesentlich ist dabei, dass die Säure

[1]) Liebermann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28, 1446. 1895.

durch wiederholte Umkristalisation in Benzol in einem besonders reinen Zustande gewonnen wird, weil sonst trotz gleicher Versuchsbedingungen falsche und irreproduzierbare Werte für die Geschwindigkeitskoeffizienten resultieren. Daher wurde das verwendete Präparat zuvor zwölfmal in Benzol umkristallisiert, bei Zimmertemperatur im Vakuum getrocknet und im Exsiccator im Dunkeln aufbewahrt; die Geschwindigkeitskoeffizienten blieben zwischen zwei aufeinanderfolgenden Umkristalisationen konstant. Ferner verwendeten wir Kahlbaums umsublimiertes Jod, Mercks extra reines Benzol (das über geschmolzenem Calciumchlorid getrocknet wurde und das bei 85° bis 86° C destillierte) sowie einen bei 76·5° C siedenden Tetrachlorkohlenstoff. Da Jodlösungen im Laufe der Zeit, vor allem im Licht, ihr Absorptionsspektrum ändern[1]) und diese Alterung nach Ghosh und Mitra (loc. cit.) im Falle der Jodlösungen in Methylalkohol eine erhebliche Abnahme der Geschwindigkeitskoeffizienten verursachte, haben wir nur frisch hergestellte Jod- und Säurelösungen benutzt.

4. Der Endpunkt der Reaktion. Während nach den früheren Untersuchungen in unserem Laboratorium (loc. cit.) die Umwandlung in Chloroform, Methylalkohol, Äthylalkohol und Äthylalkohol-Wasser-Gemischen 100 bzw. 90 % betrug, haben wir gefunden, dass die Reaktion in Benzol in allen Fällen ganz bis zum Ende verläuft. Die einfache Gleichung

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a_0}{a_0 - x} \tag{2}$$

für die Geschwindigkeit einer monomolekularen Reaktion ist hier jedoch nicht anwendbar, da sie in allen Fällen stetig zunehmende Werte liefert. Dagegen gibt folgende Gleichung, die weiter unten abgeleitet wird, den Reaktionsverlauf befriedigend wieder:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{A}{A - x}; \tag{2'}$$

A bedeutet die mit einem gewissen Faktor multiplizierte Anfangskonzentration der Säure; der Faktor ist, wie sich später zeigen wird, von der Jod- und Säurekonzentration sowie von der Lichtintensität unabhängig. Die in den folgenden Tabellen enthaltenen k-Werte sind nach (2') mit dem Faktor 1·33 berechnet worden, der die beste Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen liefert. Hierbei wird die die Zeit stets in Sekunden ausgedrückt.

[1]) Ley und Engelhardt, Z. physikal. Ch. **74**, 1. 1919. Stobbe und Schmidt, Z. wiss. Phot. **20**, 57. 1920.

5. Die Extinktionskoeffizienten der Jodlösungen. In den violetten Lösungen von Jod in Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform besitzt der molare Extinktionskoeffizient ε ein Maximum bei 520 mμ, in Benzol bei 512 mμ, während die braunen Jodlösungen ein Maximum bei 477 mμ aufweisen[1]). ε wurde für die benzolische Lösung nach der Formel

$$I_{abs} = I_0(1 - 10^{-\varepsilon c' d})$$

aus den Intensitäten der einfallenden und durchgelassenen Strahlung berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben; vergleichshalber werden auch die von WAENTIG[2]) für eine 0·00313 norm. Jodlösung in Benzol gefundenen und für $\lambda = 546$ sowie 436 mμ extrapolierten Werte mit angeführt.

Tabelle 2.
Molare Extinktionskoeffizienten von Jod in Benzol.

Molare Jodkonzentration c'	$\lambda = 546$ mμ			$\lambda = 436$ mμ		
	Anfangsintensität d. Strahlung I_0	Absorb. Strahlung I_{abs}	Molarer Extinkt.-Koeffizient ε	Anfangsintensität d. Strahlung I_0	Absorb. Strahlung I_{abs}	Molarer Extinkt.-Koeffizient ε
0·00075	481	190	575	362	27	90
0·0015	481	289	530	362	52	90
0·0030	481	408	545	362	100	94
0·0060	481	440	554	352	163	87
		Mittel:	551			90
		nach WAENTIG:	600			98

6. Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion. Die folgenden Tabellen zeigen den Einfluss der Jodkonzentration (c'), der anfänglichen Säurekonzentration (a) und der absorbierten Strahlungsenergie (I_{abs}) auf die Geschwindigkeitskonstante.

Tabelle 3. Die Änderung der Geschwindigkeitskonstante mit der Konzentration des Photosensibilisators für $\lambda = 546$ mμ.
$I_0 = 481$ Erg/sec · cm^2. $a = 0{\cdot}044$ norm. $A = 1{\cdot}33 \cdot a$. $T = 30°$ C.

Zeit in Sekunden	cm^3 Barytwasser	$k \cdot 10^3$ nach (2)	$k \cdot 10^3$ nach (2′)
	a) $c' = 0{\cdot}00075$ Mol.		
0	35·5	—	—
1560	20·2	0·36	0·245
2160	14·7	0·41	0·263
4200	2·7	0·61	0·273
			Mittel: 0·263

[1]) BATELY, Trans. Farad. Soc. **24**, 439. 1928. GILLAM und MORTON, Pr. Roy. Soc. (A) **124**, 604. 1929. [2]) WAENTIG, Z. physikal. Ch. **68**, 513. 1909.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Zeit in Sekunden	cm³ Barytwasser	$k \cdot 10^3$ nach (2)	$k \cdot 10^3$ nach (2′)
	$\beta)$ $c' = 0{\cdot}0030$ Mol.		
0	36·0	—	—
1200	19·5	0·51	0·350
2820	5·9	0·64	0·350
3620	2·1	0·78	0·355
		Mittel:	0·352
	$\gamma)$ $c' = 0{\cdot}0060$ Mol.		
0	34·5	—	—
1200	17·0	0·59	0·380
1800	10·5	0·66	0·385
		Mittel:	0·383

Man sieht, dass die Geschwindigkeitskonstante mit zunehmender Jodkonzentration erst schnell, dann langsam ansteigt. Dasselbe zeigt Tabelle 4 für $\lambda = 436$ mμ.

Tabelle 4. Die Änderung der Geschwindigkeitskonstante mit der Konzentration des Photosensibilisators für $\lambda = 436$ mμ. $I_0 = 362$ Erg/sec · cm². $a = 0{\cdot}044$ norm. $A = 1{\cdot}33 \cdot a$. $T = 30°$ C.

Zeit in Sekunden	cm³ Barytwasser	$k \cdot 10^3$ nach (2)	$k \cdot 10^3$ nach (2′)
	$\alpha)$ $c' = 0{\cdot}00075$ Mol.		
0	34·5	—	—
5400	24·5	0·063	0·0479
13980	11·2	0·080	0·0475
17460	7·7	0·085	0·0467
		Mittel:	0·048
	$\beta)$ $c' = 0{\cdot}0030$ Mol.		
0	35·5	—	—
5400	16·4	0·143	0·0937
8100	10·2	0·154	0·0930
9900	6·8	0·170	0·0930
12000	3·2	0·200	0·0930
		Mittel:	0·0932
	$\gamma)$ $c' = 0{\cdot}0060$ Mol.		
0	34·0	—	—
7200	9·6	0·175	0·121
9660	5·6	0·187	0·117
12000	2·3	0·220	0·117
		Mittel:	0·118

7. Dass die Geschwindigkeitskonstante von der Anfangskonzentration der Allosäure fast unabhängig ist, ergibt sich aus einem Vergleich der beiden vorangehenden Tabellen mit der folgenden.

Tabelle 5.

α) $\lambda = 546$ mμ. $a = 0{\cdot}022$ norm. $I_0 = 481$ Erg/sec · cm². $T = 30°$ C.

$c' =$	0·00075	0·0030	0·0060
$k \cdot 10^3 =$	0·283	0·378	0·373

β) $\lambda = 436$ mμ. $a = 0{\cdot}022$ norm. $I_0 = 362$ Erg/sec · cm². $T = 30°$ C.

$c' =$	0·00075	0·0015	0·0030	0·0060
$k \cdot 10^3 =$	0·058	0·072	0·103	0·123

8. Was den Einfluss der absorbierten Strahlungsenergie auf die Geschwindigkeitskonstante anbelangt, so kann jene auf zwei Wegen verändert werden: entweder durch eine Änderung der Konzentration des Photosensibilisators bei konstanter Anfangsintensität I_0 oder durch Änderung von I_0; Tabelle 6 zeigt die auf beiden Wegen gefundenen Ergebnisse für $\lambda = 546$ mμ und für $\lambda = 436$mμ.

Tabelle 6.

Molare Jodkonzentration c'	Absorbierte Strahlung Q in Erg./cm³ · sec	$\sqrt{Q}$	Säurekonzentration $a = 0{\cdot}044$ norm. $k \cdot 10^3$	Säurekonzentration $a = 0{\cdot}044$ norm. $\frac{\sqrt{Q}}{k} \cdot 10^{-4}$	Säurekonzentration $a = 0{\cdot}022$ norm. $k \cdot 10^3$	Säurekonzentration $a = 0{\cdot}022$ norm. $\frac{\sqrt{Q}}{k} \cdot 10^{-4}$
	α) $\lambda = 546$ mμ. $I_0 = 481$ Erg/sec · cm². $T = 30°$ C.					
0·00075	380	19·5	0·263	7·64	0·283	7·08
0·0030	816	28·6	0·352	8·10	0·378	7·56
0·0060	880	29·7	0·383	7·74	0·373	7·96
	β) $\lambda = 546$ mμ. $I_0 = 120$ Erg/sec · cm². $T = 30°$ C.					
0·0075	92	9·6	0·137	7·08	—	—
0·0015	148	12·2	0·166	7·30	0·173	7·01
0·0030	206	14·4	0·183	7·87	0·183	7·87
	γ) $\lambda = 436$ mμ. $I_0 = 362$ Erg/cm² · sec. $T = 30°$ C.					
0·00075	54	7·35	0·048	15·3	0·058	14·0
0·0015	104	10·2	—	—	0·072	14·2
0·0030	200	14·1	0·093	15·2	0·103	13·7
0·0060	326	18·1	0·118	15·3	0·123	14·4
	δ) $\lambda = 436$ mμ. $I_0 = 314$ Erg/cm² · sec. $T = 30°$ C.					
0·0015	90	9·5	0·063	15·0	0·060	15·8

Man sieht, dass die Geschwindigkeitskonstante der isomeren Umwandlung direkt proportional der Quadratwurzel aus der absorbierten Strahlungsenergie ist. Bei den anderen Lösungsmitteln (Methylalkohol, Äthylalkohol und Alkohol-Wasser-Gemischen) sind die Geschwindigkeiten direkt proportional der einfallenden Strahlung gefunden worden (loc. cit.).

C. Diskussion der Ergebnisse.

1. Die obigen experimentellen Befunde können durch folgenden Reaktionsmechanismus gedeutet werden, wobei J ein Jodatom, J_2 ein Jodmolekül, A ein Molekül der Allosäure und B ein Molekül der normalen Säure darstellt:

(1) $J_2+h\nu \rightarrow J+J$; k_1
(2) $J+J \rightarrow J_2$; k_2
(3) $J+A \rightarrow JA$; k_3
(3′) $JA \rightarrow J+B$;
(4) $J+B \rightarrow JB$; k_4
(5) $JB+A \rightarrow J+B+B$; k_5

Hiernach ergibt sich die Konzentration der Jodatome im stationären Zustand gleich

$$[J]=\sqrt{\frac{\text{absorbierte Strahlungsenergie}}{N\cdot h\nu\cdot k_2}} \tag{3}$$

und

$$\frac{dx}{dt}=k_3[J](a-x)+k_4[J]x$$

oder

$$\frac{1}{t}\ln\frac{A}{A-x}=(k_3-k_4)[J]=k\,, \tag{4}$$

wobei $A=a\cdot k_3/(k_3-k_4)$ und k die in den obigen Tabellen angegebene Geschwindigkeitskonstante ist. Wie bereits erwähnt, ergibt sich die beste Übereinstimmung mit $k_3/(k_3-k_4)=1{\cdot}33$, unabhängig von den Konzentrationen der Säure und des Jods sowie von der Anfangsintensität der Strahlung.

2. Die Konzentration der Jodatome im stationären Zustande. Eine untere Grenze für diese Konzentration erhält man durch die Annahme, dass ein Stoss zwischen zwei Jodatomen bei Anwesenheit eines Benzolmoleküls immer zur Bildung eines Jodmoleküls führt. Nach dem derzeitigen Stand der Theorie des Dreierstosses ist die Bildungsgeschwindigkeit des

$$J_2=k_2[J]^2\cdot\frac{k'N}{1/\tau+k'N}\,,$$

wobei N die Zahl der Moleküle des dritten Körpers pro Kubikzentimeter darstellt. Wenn nun die Lösungsmittelmoleküle als dritte Körper wirken, dann wird

$$k'N\gg\frac{1}{\tau}\quad\text{und}\quad\frac{d[J_2]}{dt}=k_2[J]^2.$$

Die Geschwindigkeit eines Jodatoms bei der absoluten Temperatur T beträgt $\sqrt{3RT/M}$, also bei 30° C $u=2{\cdot}45\cdot10^4$ cm/sec. Die Zahl der Stösse zwischen Jodatomen ist pro Zentimeter und Sekunde

gleich $\sqrt{2} \cdot \pi \cdot s^2 \cdot u \cdot n^2$, wobei n die Anzahl der im Kubikzentimeter vorhandenen Jodatome und s den Durchmesser des neutralen Jodatoms darstellt, der nach LANDOLT-BÖRNSTEIN (Bd. I, S. 68) gleich $2{\cdot}72 \cdot 10^{-8}$ cm ist.

Da bei unseren Versuchen die lichte Weite des Reaktionsgefässes 5 mm betrug und somit einem Kubikzentimeter der Lösung eine bestrahlte Fläche von 2 cm² entspricht, so ist hier

$$\frac{2Q}{h\nu} = \sqrt{2}\,\pi s^2 u n^2 = 8{\cdot}06 \cdot 10^{-11} n^2 .$$

Bei der Jodkonzentration $c' = 0{\cdot}00075$ Mol und einer absorbierten Strahlungsenergie von 190 Erg/cm³ · sec ergibt sich für $\lambda = 546$ mμ

$$n = \sqrt{\frac{2 \cdot 190}{3{\cdot}6 \cdot 8{\cdot}06 \cdot 10^{-23}}} = 1{\cdot}14 \cdot 10^{12};$$

d. h. die Konzentration der Jodatome beträgt $[J] = 1{\cdot}86 \cdot 10^{-9}$ Mol/Liter.

3. Die Werte von k_3 und k_4. Diese lassen sich aus den experimentellen Werten von $k_3[J]$ und $k_4[J]$ wie folgt errechnen:

$$\frac{k_3}{k_3 - k_4} = 1{\cdot}33; \qquad (k_3 - k_4) \cdot [J] = k;$$

$$\frac{k_3}{k_4} = 4, \qquad \text{also} \qquad {}^3/_4\, k_3[J] = k,$$

d. h. $k_3[J] = {}^4/_3\, k$ und $k_4[J] = {}^1/_3\, k$.

Die Tabelle 7 enthält die aus unseren experimentellen Daten berechneten Werte von k_3 und k_4.

Tabelle 7.

Jodkonzentration	Säurekonzentration $a = 0{\cdot}044$ norm.		Säurekonzentration $a = 0{\cdot}022$ norm.	
c'	$k_3 \cdot 10^{-5}$	$k_4 \cdot 10^{-5}$	$k_3 \cdot 10^{-5}$	$k_4 \cdot 10^{-5}$
	$\lambda = 546$ mμ. $I_0 = 481$ Erg/cm² · sec.			
0·00075	1·98	0·50	1·98	0·50
0·0030	1·77	0·44	1·99	0·50
0·0060	1·81	0·45	1·75	0·44
Mittel:	1·84	0·46	1·91	0·48
	$I_0 = 120$ Erg/cm² · sec.			
0·00075	1·99	0·50	—	—
0·0015	2·05	0·51	2·15	0·50
0·0030	1·94	0·49	1·80	0·45
Mittel:	2·00	0·50	1·98	0·48
	$\lambda = 436$ mμ. $I_0 = 362$ Erg/cm² · sec.			
0·00075	1·02	0·26	1·18	0·29
0·0030	1·05	0·26	1·06	0·27
0·0060	0·95	0·24	1·11	0·28
Mittel:	1·01	0·25	1·12	0·28
	$I_0 = 314$ Erg/cm² · sec.			
0·0015	1·05	0·26	1·00	0·25

Man sieht, dass k_3 und k_4 bei gegebener Frequenz von der Anfangsintensität I_0 der Strahlung und von der Jod- und Säurekonzentration unabhängig sind, und dass sie nur von der Frequenz der Strahlung abhängen, derart, dass ihre Werte für $\lambda = 436\ \mathrm{m}\mu$ ungefähr halb so gross wie für $\lambda = 546\ \mathrm{m}\mu$ sind.

4. Berechnung der Stosszahl zwischen Jodatomen und Allosäuremolekülen pro Kubikzentimeter und Sekunde. Wenn S der Abstand der Mittelpunkte eines Jodatoms und eines Säuremoleküls im Augenblick der Berührung und S_1, S_2 die Durchmesser sind, dann ist $S = {}^1/_2(S_1 + S_2) \approx 5 \cdot 10^{-8}$ cm. Die gesuchte Stosszahl ist gegeben durch

$$z = 2\sqrt{2\pi} \cdot S^2 \sqrt{3RT} \sqrt{\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2}}\, n_1 n_2,$$

wobei n_1, n_2 die Zahl der Jodatome bzw. Allosäuremoleküle pro Kubikzentimeter bedeutet. Für $\lambda = 546\ \mathrm{m}\mu$, $a = 0{\cdot}044$ und $c' = 0{\cdot}00075$ Mol ergibt sich $z = 1{\cdot}24 \cdot 10^{22}$.

Die Zahl der pro Sekunde und Kubikzentimeter umgewandelten Säuremoleküle beträgt $k_3[J]aN/1000 = 1{\cdot}0 \cdot 10^{16}$. Somit finden wir für das Verhältnis

$$\frac{\text{Zahl der pro Sekunde umgewandelten Moleküle}}{\text{Zahl der Stösse pro Sekunde}} = 0{\cdot}8 \cdot 10^{-6} = e^{-A'/RT},$$

wo A' die Aktivierungsenergie darstellt; d. h. von 1 Million Zusammenstössen zwischen Jodatomen und Allosäuremolekülen führt nur einer zur Bildung der normalen Säure.

Ähnlich finden wir für $\lambda = 436\ \mathrm{m}\mu$ und dieselbe Jodkonzentration wie oben nach Tabelle 4 für das Verhältnis

$$\frac{\text{Zahl der pro Sekunde umgewandelten Moleküle}}{\text{Zahl der Stösse pro Sekunde}} = 0{\cdot}41 \cdot 10^{-6}.$$

5. Der Temperaturkoeffizient der Umwandlungsgeschwindigkeit ergibt sich aus der folgenden Tabelle.

Tabelle 8. Konzentration der Allosäure: 0·044 norm. Konzentration des Jods: 0·0030 Mol.

Temperatur °C	Geschwindigkeitskonstante $k \cdot 10^3$ für $\lambda = 546\ \mathrm{m}\mu$	für $\lambda = 436\ \mathrm{m}\mu$
30	0·363	0·0933
20	0·238	0·055
also: $\frac{k_{t+10}}{k_t}$	1·53	1·70

Für die Aktivierungsenergie A' erhalten wir aus der ARRHENIUSschen Gleichung bei $\lambda = 546$ mμ 7470 cal und bei $\lambda = 436$ mμ 9300 cal. Aus den obigen Werten von $e^{-A'/RT}$ finden wir bei $c' = 0{\cdot}00075$ Mol theoretisch $A' = 8420$ bzw. 8825 cal, in naher Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. In Tabelle 8 sind die auf beiden Wegen gefundenen Aktivierungswärmen für die verschiedenen Werte von c' und a nebeneinandergestellt.

Tabelle 9.

Molare Jodkonzentration c'	Zahl der Stösse pro Sekunde $\cdot 10^{-22}$	Zahl der pro Sekunde umgewandelten Moleküle $\cdot 10^{-16}$	$e^{-A'/RT} \cdot 10^6$	Aktivierungsenergie in cal berechnet aus $e^{-A'/RT}$	Aktivierungsenergie in cal berechnet nach ARRHENIUS
		$\lambda = 546\ \mu\mu$. $a = 0{\cdot}044$ norm.			
0·00075	1·24	1·0	0·80	8420	—
0·0030	1·83	1·3	0·71	8500	7470
0·0060	1·90	1·4	0·80	8420	—
		$a = 0{\cdot}022$ norm.			
0·00075	0·62	0·49	0·77	8450	—
0·0015	0·77	0·66	0·84	8400	—
0·0030	0·90	0·70	0·77	8450	—
		$\lambda = 436\ \mu\mu$.			
0·00075	0·42	1·73	0·41	8825	—
0·0030	0·81	3·42	0·42	8810	9300
0·0060	1·03	3·96	0·40	8840	—

Unsere Annahme, dass bei der Reaktion $J + J \rightarrow J_2$ in Anwesenheit von Lösungsmittelmolekülen jeder Stoss wirksam ist, wird durch die aus Tabelle 8 ersichtliche Übereinstimmung zwischen den auf verschiedenen Wegen berechneten Werten der Aktivierungswärme gestützt.

6. Die Quantenausbeute der Reaktion hat im vorliegenden Falle keine grosse theoretische Bedeutung, weil die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit in Wirklichkeit auf Reaktionsketten beruht, die durch die Jodatome ausgelöst werden, und im stationären Zustande einen bestimmten Wert erreicht. Jedoch kann ein Vergleich zwischen der Zahl der Allosäuremoleküle, die in Benzol pro absorbiertes Lichtquant umgewandelt werden, und den in anderen Lösungsmitteln gefundenen Quantenausbeuten von Interesse sein.

Zu Beginn der Reaktion, z. B. in der ersten Sekunde, können wir annehmen, dass die Reaktion durch die Gleichung $\Delta x = k_3 J[A]\Delta T$ dargestellt wird, wobei A die Säurekonzentration in Mol/Liter und $\Delta T = 1$ sec ist. Für $\lambda = 546$ mμ und eine Jodkonzentration von

0·00075 Mol (vgl. Tabelle 3) finden wir $\Delta x = 0{\cdot}263 \cdot 10^{-3} \cdot 1{\cdot}33 \cdot 0{\cdot}044$ Mol/Liter und als Zahl der pro Kubikzentimeter und Sekunde umgewandelten Moleküle $0{\cdot}355 \cdot 10^{-3} \cdot 0{\cdot}044 \cdot 6{\cdot}16 \cdot 10^{23}/1000$. Ferner werden in der benutzten Zelle von 0·5 cm Dicke pro Kubikzentimeter Lösung $2.190/h\nu = 2 \cdot 190/3{\cdot}6 \cdot 10^{-12}$ Lichtquanten pro Sekunde absorbiert. Somit beträgt die Ausbeute $\gamma = 91$ Moleküle/Quant. — In Methylalkohol ist die Reaktion viel stärker lichtempfindlich; hier beträgt die Ausbeute $4{\cdot}23 \cdot 10^2$ Moleküle/Quant.

Die Zahl der pro Volumeneinheit vorhandenen Jodatome und damit auch die Zahl der pro Sekunde umgewandetlen Säuremoleküle ist proportional zu $\sqrt{\frac{2Q}{h\nu} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi \cdot s^2 \cdot u}}$ oder, wenn wir $\frac{2Q}{h\nu} = E$ setzen, proportional zu $\sqrt{E}$, also die Quantenausbeute $\gamma = \text{const}/\sqrt{E}$ oder $\gamma \cdot \sqrt{E} = \text{const}$. Wie man aus der folgenden Tabelle ersieht, ist tatsächlich $\gamma \cdot \sqrt{E}$ für die normale Konzentration δ der Allosäure praktisch konstant und bei $\lambda = 436$ mμ etwa halb so gross wie für $\lambda = 546$ mμ.

Tabelle 10.

Molare Jodkonzentration	$\lambda = 546$ mμ				$\lambda = 436$ mμ			
	Absorb. Quanten $\cdot 10^{-14}$	Umgew. Moleküle $\cdot 10^{-15}$	Quantenausbeute γ	$\gamma \cdot \sqrt{E} \cdot 10^{-10}$	Absorb. Quanten $\cdot 10^{-13}$	Umgew. Moleküle $\cdot 10^{-15}$	Quantenausbeute γ	$\gamma \cdot \sqrt{E} \cdot 10^{-10}$
0·00075	1·06	9·62	91	2·14	1·2	1·80	150	1·17
0·0030	2·23	12·73	57	2·00	4·4	3·42	77	1·17
0·0060	2·44	14·68	60	2·14	7·2	3·98	55	1·06
			Mittel:	2·09			Mittel:	1·13

Dacca, Chemisches Laboratorium der Universität.

Untersuchungen über die photosensibilisierende Wirkung von Jod.

Die isomere Umwandlung von Allo-cinnamyliden-essigsäure in die Normalform.

Teil II.

Von

J. C. Ghosh und D. S. Narayana Murthi.

(Eingegangen am 26. 2. 34.)

Die Kinetik der durch Jod photosensibilisierten isomeren Umwandlung der Allo-cinnamyliden-essigsäure in ihre Normalform kann in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel durch denselben Kettenmechanismus wie im Benzol dargestellt werden; die primäre Reaktion ist wieder die Photodissoziation der Jodmoleküle. $\gamma \cdot \sqrt{E}$ ist auch im vorliegenden Falle eine Konstante, die bei $\lambda = 436\ m\mu$ etwa den gleichen Wert und bei $\lambda = 546\ m\mu$ ungefähr einen doppelt so grossen Wert wie im Benzol besitzt.

A. Einleitung.

Da Tetrachlorkohlenstoff ebenso wie das im I. Teil verwendete Benzol ein Dipolmoment von der Grösse Null besitzt, haben wir jene Reaktion vergleichshalber auch in CCl_4 untersucht, um festzustellen, ob das Lösungsmittel einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat.

B. Experimentelle Ergebnisse mit CCl_4 als Lösungsmittel.

Die normale Cinnamyliden-essigsäure ist in CCl_4 sehr wenig löslich; die maximale Konzentration der Säure, bei der die Kinetik untersucht werden konnte, betrug 0·016 norm. Die Konzentration der Allosäure wurde in derselben Weise wie im I. Teil bestimmt.

1. Der molare Extinktionskoeffizient von Jod in CCl_4 wurde für $\lambda = 546\ m\mu$ mit dem König-Martensschen Spektrophotometer für verschiedene Jodkonzentrationen gemessen; Tabelle 1 enthält die Ergebnisse.

Tabelle 1.

Molare Jodkonzentration	α_1 in °	α_2 in °	$\varepsilon = \frac{1}{de} \log \frac{\operatorname{tg} \alpha_2}{\operatorname{tg} \alpha_1}$
0·00019	45	50·5	448
0·00038	45	56·0	456
0·00075	45	63·2	395
0·0015	45	75	381
		Mittel:	417
Nach Gillam und Morton (loc. cit.):			400

Für $\lambda = 436$ mμ ist nach GETMAN[1]) $\varepsilon = 43{\cdot}5$.

2. Der Einfluss der Konzentration des Photosensibilisators auf die Umwandlungsgeschwindigkeit. Auch hier ist die einfache Gleichung für die Geschwindigkeit einer monomolekularen Reaktion aus demselben Grunde wie früher nicht anwendbar. Dagegen liefert die frühere Gleichung (2′) auch hier befriedigende Übereinstimmung und zwar mit dem gleichen Zahlenfaktor 1·33 (also mit $A = 1{\cdot}33\ a$), wie folgende Tabellen zeigen.

Tabelle 2.

$\lambda = 546$ mμ. $I_0 = 80$ Erg/cm^2 · sec. $a = 0{\cdot}016$ norm. $T = 30°$ C.

Molare Jodkonzentration =	0·000095	0·00019	0·00038	0·00075	0·0012	0·0030
$k \cdot 10^3 =$	0·097	0·133	0·205	0·255	0·330	0·400

Tabelle 3.

$\lambda = 436$ mμ. $I_0 = 18$ Erg/cm^2 · sec. $a = 0{\cdot}016$ norm. $T = 30°$ C.

Molare Jodkonzentration =	0·00038	0·00075	0·0012	0·0015	0·0030
$k \cdot 10^3 =$	0·050	0·067	0·078	0·097	0·137

Hiernach nimmt die Geschwindigkeitskonstante k erst schnell, dann etwas langsamer mit der Jodkonzentration zu.

3. Die absorbierte Strahlung und die Umwandlungsgeschwindigkeit. Es gilt wieder $I_{abs} = I_0(1-10^{-\varepsilon c' d})$, wobei c' die molare Jodkonzentration und d die Dicke des Reaktionsgefässes bedeuten ($d = 0{\cdot}5$ cm). Tabelle 4 stellt analog zu der Tabelle 6 im I. Teil den Zusammenhang zwischen der absorbierten Strahlungsenergie Q und der Geschwindigkeitskonstante k dar.

Tabelle 4.

c'	Q Erg/cm^3	$k \cdot 10^3$	$Q/k \cdot 10^4$	$\sqrt{Q}/k \cdot 10^4$
	$\lambda = 546\ \mu\mu$. $I_0 = 80$ Erg/cm^2·sec.			
0·000095	7	0·097	7·26	2·76
0·00019	14	0·133	10·50	2·62
0·00038	27	0·205	13·20	2·72
0·00075	49	0·255	19·20	2·75
0·0012	70	0·330	21·20	2·52
0·0030	122	0·400	30·40	2·75
	$\lambda = 436$ mμ. $I_0 = 18$ Erg/cm^2·sec.			
0·00038	0·68	0·050	1·36	1·65
0·00075	1·3	0·067	1·97	1·79
0·0012	2·1	0·078	2·52	1·74
0·0015	2·6	0·097	2·70	1·68
0·0030	5·0	0·137	3·67	1·65

[1]) GETMAN, J. Am. chem. Soc. **50**, 2883. 1928.

Man erkennt, dass auch in CCl_4 die Geschwindigkeit der isomeren Umwandlung direkt proportional der Wurzel aus der absorbierten Strahlungsenergie ist.

4. Diese Ergebnisse lassen sich am besten durch denselben Mechanismus deuten wie im Falle des Benzols als Lösungsmittel. Ebenso wie früher können die Werte der Geschwindigkeitskonstanten k_3 und k_4 aus den bekannten Werten von $k_3[J]={}^4/_3\,k$ bzw. von $k_4[J]={}^1/_3\,k$ und aus der Konzentration der Jodatome im stationären Zustand errechnet werden. Tabelle 5 enthält die Ergebnisse für $a=0{\cdot}016$ norm.

Tabelle 5.

Molare Jodkonzentration	$\lambda=546$ mμ; $I_0=80$ Erg/cm^2·sec. $k_3\cdot10^{-5}$	$k_4\cdot10^{-5}$	$\lambda=436$ mμ; $_0=18$ Erg/cm^2·sec. $k_3\cdot10^{-5}$	$k_4\cdot10^{-5}$
0·000095	4·80	1·20	—	—
0·00019	4·62	1·16	—	—
0·00038	5·18	1·30	8·80	2·20
0·00075	4·80	1·20	8·85	2·14
0·0012	4·97	1·24	8·00	2·00
0·0015	—	—	9·39	2·35
0·0030	5·07	1·27	8·96	2·24
	4·90	1·23	8·73	2·18

Hieraus folgt wieder, dass k_3 und k_4 bei gegebener Frequenz der Strahlung von der absorbierten Energie und der Jodkonzentration unabhängig sind.

5. Die Aktivierungsenergie A' der isomeren Umwandlung ergibt sich aus den bei 30° und 25° C gemessenen Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion nach der Gleichung von ARRHENIUS wie folgt:

Tabelle 6.

Temperatur in °C	Geschwindigkeitskonstante $k\cdot10^3$ für $\lambda=546$ mμ	für $\lambda=436$ mμ
30	0·255	0·067
25	0·208	0·055
	$A'=8130$ cal	$A'=7340$ cal.

6. Das Verhältnis der Zahl der wirksamen Stösse zur Gesamtzahl der Stösse und die Aktivierungsenergie. Dies Verhältnis kann wie im I. Teil berechnet werden und ergibt wieder $e^{-A'/RT}$. Tabelle 7 zeigt die Resultate.

Tabelle 7.

Molare Jodkonzentration	Zahl der Stösse pro Sekunde $\cdot 10^{-21}$	Zahl der pro Sekunde umgewandelten Moleküle $\cdot 10^{-15}$	$e^{-A'/RT}$	Aktivierungsenergie A' in cal
		$\lambda = 546\ \mu\mu$.		
0·000095	0·62	1·19	1·94	7880
0·00019	0·87	1·64	1·89	7900
0·00038	1·21	2·69	2·23	7800
0·00075	1·63	3·14	1·93	7885
0·00120	1·93	3·82	1·98	7875
0·0030	2·57	5·26	2·05	7850
			Mittel:	7860
		Aus dem Temperaturkoeffizienten:		8130
		$\lambda = 436\ \mu\mu$.		
0·00038	0·173	0·616	3·56	7520
0·00075	0·238	0·821	3·45	7540
0·0012	0·301	0·969	3·22	7580
0·0015	0·335	1·19	3·55	7520
0·0030	0·467	1·68	3·62	7510
			Mittel:	7535
		Aus dem Temperaturkoeffizienten:		7340

Die Übereinstimmung zwischen den auf verschiedenen Wegen gefundenen Aktivierungswärmen ist recht gut.

7. Die Quantenausbeute. Wenn wir wieder zu Beginn der Reaktion $\Delta x = k_3[J][A]\Delta T$ ansetzen, dann erhalten wir für $\lambda = 546$ mμ und die Jodkonzentration 0·0030 Mol als Zahl der in der ersten Sekunde pro Kubikzentimeter Lösung umgewandelten Moleküle $\Delta x = 0{\cdot}0005 \cdot 0{\cdot}016 \cdot 6{\cdot}16 \cdot 10^{23}/1000 = 4{\cdot}93 \cdot 10^{15}$, wobei $k_3[J] = 0{\cdot}0005$ ist (vgl.

Tabelle 8.

Molare Jodkonzentration	$\lambda = 546$ mμ				$\lambda = 436$ mμ			
	Absorb. Quanten $\cdot 10^{-12}$	Umgewand. Moleküle $\cdot 10^{-15}$	γ	$\gamma \cdot \sqrt{E}$ $\cdot 10^{-10}$	Absorb. Quanten $\cdot 10^{-12}$	Umgewand. Moleküle $\cdot 10^{-15}$	γ	$\gamma \cdot \sqrt{E}$ $\cdot 10^{-10}$
0·000095	1·94	1·19	612	5·34	—	—	—	—
0·00019	3·89	1·64	422	5·20	—	—	—	—
0·00038	7·5	2·69	359	6·14	1·5	6·16	410	1·00
0·00075	13·6	3·14	231	5·33	2·9	8·21	282	0·94
0·0012	19·4	3·82	196	5·40	4·67	9·69	208	0·88
0·0015	—	—	—	—	5·78	11·9	206	1·00
0·0030	33·9	4·93	145	5·28	11·16	16·8	151	1·00
			Mittel:	5·45			Mittel:	0·96

Tabelle 4). Da ferner unter jenen Bedingungen die Zahl der pro Sekunde und Kubikzentimeter absorbierten Lichtquanten $122/h\nu = 3{\cdot}39 \cdot 10^{13}$ beträgt, so finden wir die Quantenausbeute $\gamma = 145$. In der Tabelle 8 sind die Werte von $\gamma \cdot \sqrt{E}$ für die beiden Frequenzen bei den verschiedenen Jodkonzentrationen und die normale Konzentration der Allo-säure angegeben.

$\gamma \cdot \sqrt{E}$ ist also wie im Falle des Benzols als Lösungsmittel eine Konstante, und zwar ist ihr Wert bei $\lambda = 436\ \mathrm{m}\mu$ fast derselbe wie in jenem Falle (1·13), während bei $\lambda = 546\ \mathrm{m}\mu$ im CCl_4 ein mehr als doppelt so grosser Wert als im Benzol (2·09) gefunden wird.

Dacca, Chemisches Laboratorium der Universität.

Die katalytische Wirksamkeit des Deuteriumions (D_3O^+).

Von

E. A. Moelwyn-Hughes[1]).

(Eingegangen am 5. 6. 34.)

1. Die katalytische Wirksamkeit des Deuteriumions (D_3O^+) wurde an der Mutarotation der Glucose und der Rohrzuckerinversion in schwerem Wasser untersucht. Die Resultate werden mit eigenen Messergebnissen der Wirksamkeit des H_3O^+ in gewöhnlichem Wasser verglichen.

2. Für die Mutarotation ist der Wert des Verhältnisses $k_{D_3O^+}/k_{H_3O^+}$ kleiner als 1 und steigt mit steigender Temperatur. Für die Inversion ist $k_{D_3O^+}/k_{H_3O^+}$ grösser als 1 und fällt mit steigender Temperatur.

3. Die ARRHENIUS-Gleichung gilt für die Mutarotation in beiden Medien. Die Aktivierungsenergie wird für D_3O^+ um 1250 cal grösser gefunden als für H_3O^+. Die gefundenen Werte stimmen mit den theoretisch abgeleiteten gut überein.

4. Bei der Rohrzuckerinversion wird das Verhältnis der Aktivitäten der beiden Ionen D_3O^+ und H_3O^+ durch die Bildung von Reaktionskomplexen erklärt, wobei der „schwere" Komplex sich als fester gebunden erweist. Dadurch tritt er in höherer Konzentration auf und bewirkt die grösste Reaktionsgeschwindigkeit.

Mit Hilfe der mikropolarimetrischen Methode haben wir die katalytische Wirksamkeit des Deuteriumions auf die Mutarotation von α-Glucose und die Rohrzuckerhydrolyse in schwerem Wasser bei verschiedenen Temperaturen untersucht[2]). Dieselben Reaktionen wurden auch in gewöhnlichem Wasser verfolgt, wobei wir zum Teil Resultate erhielten, die von vorher veröffentlichten Werten abweichen. Der Zeitverlauf für konstante Katalysatorenkonzentrationen entspricht in beiden Fällen einer Reaktion erster Ordnung:

$$\left.\begin{aligned} k_{beob} &= k_{H_2O} + k_{H_3O} + [H_3O^+] \\ k_{beob} &= k_{D_2O} + k_{D_3O} + [D_3O^+]. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Im Falle der Rohrzuckerhydrolyse können k_{H_2O} und k_{D_2O} vernachlässigt werden. Wenn man sich auf kleine Änderungen der Säurekonzentration beschränkt, kann man also die katalytischen Konstanten direkt bestimmen. Die so mit DCl erhaltenen Werte bestätigen unsere früher mit D_2SO_4 gefundenen Werte. Bei Untersuchungen der

---

[1]) Senior Student under appointment of the Royal Commission for the Exhibition of 1851. [2]) MOELWYN-HUGHES, E. A. und BONHOEFFER, K. F., Naturwiss. **11** (1934) 174. Siehe auch BONHOEFFER, K. F., Z. Elektrochem. **40** (1934) 469.

Mutarotation ist es erforderlich, die katalytische Wirksamkeit der Moleküle des Lösungsmittels zu berücksichtigen; die erforderlichen Werte sind jedoch bekannt[1]). Das für die Untersuchungen der Mutarotation verwendete Wasser war nicht ganz rein (Molenbruch 0·97), für die Rohrzuckerversuche verwendeten wir ganz reines D_2O. Diese Angaben bedürfen einer Korrektion für den Austausch von H aus dem gelösten Zucker gegen D aus dem Lösungsmittel[2]); für die fertigen Lösungen (5 mg Rohrzucker oder 10 mg Glucose in 100 mg Wasser) gelten die Werte: 0·99 bzw. 0·95.

Mutarotation der Glucose, katalysiert durch H_3O^+ in H_2O.

Die Unterschiede zwischen den Werten, die über den Temperaturkoeffizienten der Reaktion angegeben worden sind, liessen es vorteilhaft erscheinen, selbst Messungen anzustellen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

$t°$ C	$[HCl]\cdot 100$ (Mol/Liter)	$k_{beob}\cdot 10^4$ (sec^{-1})	$k_{H_2O}\cdot 10^4$ (sec^{-1})	$k_{H_3O^+}\cdot 10^3$ (Liter/Mol-sec) beobachtet	$k_{H_3O^+}\cdot 10^3$ berechnet
9·00	3·862	1·59	0·81	2·02	2·02
14·80	3·859	2·98	1·50	3·83	3·76
20·28	3·855	5·28	2·67	6·76	6·85
25·20	3·851	8·81	4·38	11·4	11·6
30·24	3·846	14·36	7·33	19·1	18·9

Die Messungen wurden in salzsaurer Lösung ausgeführt, wobei die Konzentration der Säure $0·03713\,d$ betrug[3]) (d bedeutet hierin die jeweilige Dichte einer 10%igen Glucoselösung nach Landolt-Börnstein). Die in der letzten Spalte angegebenen Werte bedeuten die katalytischen Koeffizienten, wie sie sich aus der Arrhenius-Gleichung in der Form

$$k_{H_3O^+} = 1·93\cdot 10^{11}\cdot e^{-18·030/RT}$$

ergeben.

Mutarotation der Glucose, katalysiert durch D_3O^+ in D_2O.

Um den Fehler zu bestimmen, der bei der Bereitung von Lösungen, welche nur Bruchteile von 1 mg Säure enthalten, auftreten

[1]) Moelwyn-Hughes, E. A., Klar, R. und Bonhoeffer, K. F., Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 113. [2]) Bonhoeffer, K. F. und Brown, W., Z. physik. Chem. (A) **23** (1933) 171. [3]) Diese Bezeichnungsweise der Konzentration ist zweckmässig, um der Temperaturausdehnung der Flüssigkeit Rechnung zu tragen.

kann, wurde für zwei getrennt hergestellte Lösungen von annähernd gleichem Säuregehalt der Temperaturkoeffizient bestimmt. In Tabelle 2 sind die Versuche 1, 3, 5 mit der einen Lösung, die Versuche 2 und 4 mit der anderen ausgeführt.

Tabelle 2.

$t°$ C	$[DCl] \cdot 100$ (Mol/Liter)	$k_{beob} \cdot 10^4$ (sec^{-1})	$k_{D_2O} \cdot 10^4$	$k_{D_3O} \cdot 10^3$ (Liter/Mol-sec) beobachtet	$k_{D_3O^+} \cdot 10^3$ berechnet
14·80	4·206	1·38	0·48	2·15	2·16
20·69	4·303	2·70	0·89	4·21	4·30
25·19	4·198	4·31	1·40	6·93	6·82
30·39	4·295	7·51	2·28	12·2	12·1
35·24	4·185	13·1	3·69	22·4	20·1

Aus den beobachteten Geschwindigkeiten bei 14·80° C und 25·19° C finden wir für die erste Lösung die Aktivierungswärme $q = 19{\cdot}190$ kcal; für die zweite Lösung finden wir für die Temperaturen 20·69° und 30·39°, $q = 19{\cdot}380$ kcal. Die Reproduzierbarkeit ist also zufriedenstellend. Die ARRHENIUS-Gleichung lautet also

$$k_{D_3O^+} = 9{\cdot}63 \cdot 10^{11} \cdot e^{-19{\cdot}280/RT}.$$

Aus Tabelle 3 ergibt sich, dass innerhalb des untersuchten Temperaturgebietes die Mutarotation katalysiert durch das Deuteriumion D_3O^+ langsamer abläuft, als in gewöhnlichem Wasser, wo sie durch das Wasserstoffion katalysiert wurde.

Tabelle 3.

$t°$ C	$k_{D_3O^+} \cdot 10^3$	$k_{H_3O^+} \cdot 10^3$	$k_{D_3O^+}/k_{H_3O^+}$
9·00	(1·06)	2·02	0·53
14·80	2·15	3·83	0·56
20·69	4·21	6·69	0·63
25·19	6·93	10·9	0·64
30·39	12·2	18·0	0·68
35·24	22·4	(29·2)	0·77

Weiterhin ist zu sehen, dass der Unterschied in der katalytischen Aktivität zwischen dem Deuton und dem Proton mit steigender Temperatur abnimmt. Eine rohe Abschätzung zeigt, dass wenig oberhalb des Siedepunktes die Reaktion in beiden Medien gleich schnell verlaufen könnte.

Bemerkungen zur Mutarotation.

Die Mutarotation von Glucose wird von einer Reihe von Substanzen katalysiert. In Tabelle 4 sind einige Untersuchungen an-

geführt; im Falle des Pyridins und des Acetations stammen die Angaben von KILPATRICK und KILPATRICK[1]).

Tabelle 4.

Katalysator	q (beobachtet)	q (berechnet)
H_2O	21·550	22·120
D_2O	22·060	22·810
H_3O^+	18·030	18·270
D_3O^+	19·280	19·670
C_5H_5N	18·000	17·980
CH_3COO^-	19·100	19·590

Der in der vorliegenden Arbeit erhaltene Wert für die Aktivierungswärme (18·030) für $q_{H_3O^+}$ liegt ganz nahe an dem von HUDSON und DALE[2]) angegebenen Wert von 17·700 kcal, die die Reaktion bei acht verschiedenen Temperaturen untersuchten.

Die zwei ersten Zahlen in Spalte 2 der Tabelle 4 sind durch Berücksichtigung der Veränderung der Stosszahl mit der Temperatur korrigiert. In der letzten Spalte sind die Werte wiedergegeben, die sich theoretisch für die Aktivierungsenergie ableiten lassen, wenn man annimmt, dass jeder benötigten Mindestenergie erfolgende Stoss zur Reaktion führt. Die Berechnung erfolgt unter besonderer Berücksichtigung der Konzentration des Katalysators. Im Falle starker Verdünnung setzen wir an:

$$q_{\text{berech}} = RT \log \left\{ \frac{1000\, k_c}{N_0\, \sigma^2} \cdot \left(\frac{m}{8\, \pi\, k\, T} \right)^{1/2} \right\}, \tag{2}$$

worin k_c die katalytische Konstante, m die reduzierte Masse, N_0 und k die Konstante von AVOGADRO und BOLTZMANN bedeuten. Im zweiten Falle setzen wir an:

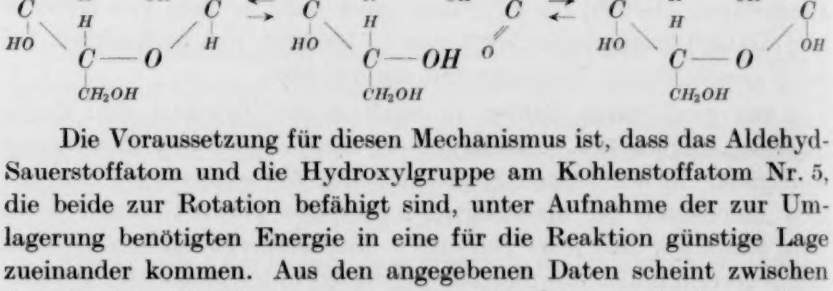
$$q_{\text{berech}} = RT \log \frac{3\, \pi\, \eta\, \sigma}{2\, m\, k_c}, \tag{3}$$

m bedeutet die Masse des Glucosemoleküls, η die Viscosität des Lösungsmittels. In Anbetracht der Unsicherheit der Werte für die Molekülradien wollen wir von einer Trennung des beobachteten Wertes der Geschwindigkeitskonstanten in seine zwei Komponenten absehen, wodurch nur ein kleiner Fehler eintritt. Wenn man auf der einen Seite die Grenzen experimenteller Genauigkeit und auf der anderen Seite die Art der Überlegung bedenkt, so erscheint die Über-

[1]) KILPATRICK und KILPATRICK, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 3698.
[2]) HUDSON und DALE, J. Amer. chem. Soc. **39** (1917) 320.

einstimmung zwischen den Spalten 2 und 3 der Tabelle 4 durchaus befriedigend.

Der Reaktionsweg selbst kann über eine intermolekulare Keto—Enol-Umlagerung verlaufend gedacht werden, wie im Falle des Acetons ($CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 \rightleftarrows CH_3 \cdot C(OH) : CH_2$) nur mit dem Unterschied, dass das wandernde Wasserstoffatom seinen Platz tauscht zwischen Atomen, die wohl benachbart, aber nicht durch Valenzkräfte verbunden sind.



Die Voraussetzung für diesen Mechanismus ist, dass das Aldehyd-Sauerstoffatom und die Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom Nr. 5, die beide zur Rotation befähigt sind, unter Aufnahme der zur Umlagerung benötigten Energie in eine für die Reaktion günstige Lage zueinander kommen. Aus den angegebenen Daten scheint zwischen den einzelnen Katalysatoren nur wenig Unterschied zu bestehen, diese Bedingungen zu erfüllen, gleich ob die Katalysatoren Kationen, Anionen oder neutrale Moleküle sind. Aus diesem Grunde ersparten wir uns eine gesonderte Betrachtung von Basen und Säuren, hinsichtlich spezieller katalytischer Effekte. Die Gleichheit der Werte $q_{H_3O^+}$ und $q_{C_5H_5N}$ ist auffallend.

Wir wollen nun den Einfluss der Einführung von Deuterium an Stelle von Wasserstoff auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersuchen. Die Aktivierungsenergien für beide Reaktionen sind höher im Falle der Beteiligung des schweren Isotops. Die Differenz $(q_D - q_H)$ ergibt sich experimentell zu 550 cal im Falle von D_2O und H_2O; in Anwesenheit von D_3O^+ und H_3O^+ als Katalysator, ergibt sich: $(q_D - q_H) = 1250$ cal. Die entsprechenden Differenzen, aus den Verhältnissen der Geschwindigkeiten berechnet, ergeben sich zu 690 bzw. 1400 cal. Wir schliessen hieraus, dass die experimentell beobachtete Verschiedenheit der Geschwindigkeit durch die Veränderung der Aktivierungsenergie bedingt ist. In diesem Sinne führt der Ersatz von H- durch D-Atome zu einer Veränderung von k und q, die etwas grösser ist, als bei der Einführung von einer Alkylgruppe für eine

andere, die aber nicht ganz so gross ist wie der Effekt bei der Substitution eines Halogens gegeneinander ist. Oberflächlich betrachtet ergibt sich kein Hinweis auf einen Tunneleffekt.

Jede theoretische Betrachtung der Mutarotation führt zu der Annahme, dass eine Wanderung eines Wasserstoffatoms (oder Protons), entweder innerhalb des Moleküls, oder zwischen Molekül und Katalysator erfolgt. Man hat angenommen, dass der Übergang des Protons allein[1]), oder im Verein mit zwei weiteren Teilreaktionen geschwindigkeitsbestimmend für die Gesamtreaktion ist[2]). Was auch immer der genaue Mechanismus sein mag, so ist es interessant, die experimentellen Ergebnisse an Hand von zwei quantenmechanischen Effekten zu diskutieren[3]). 1. Muss die Aktivierungswärme der Reaktion in bezug auf das schwere Wasserstoffisotop im allgemeinen grösser sein als für das leichte, wegen der grösseren Nullpunktsenergie des letzteren. 2. Kann der Tunneleffekt für beide verschieden sein. Wäre man nun berechtigt, die Auswirkung beider Effekte getrennt zu behandeln, so würde unsere Annahme 1 durch das Experiment gestützt; denn es ist nicht nur die Differenz $(q_D - q_H)$ positiv, sondern auch ihrem Beitrag nach von der erwarteten Höhe, ein Ergebnis, das auch bei Gasreaktionen beobachtet wurde. Die Anwendung der Annahme 2 auf unseren Fall stösst jedoch auf sehr grosse Schwierigkeiten, da einige unsichere Voraussetzungen gemacht werden müssen bei der Berechnung der Wahrscheinlichkeit, und weil uns die ARRHENIUS-Gleichung nicht den wahren Wert für die Aktivierungsenergie vermittelt. Eine exakte Behandlung dieser Frage muss daher verschoben werden, bis mehr Zahlenmaterial zur Verfügung steht und verlässlichere Methoden zur Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit zugänglich sind.

Vergleich der katalytischen Aktivität $k_{D_3O^+}$ und $k_{H_3O^+}$ mit der Hydrolyse des Rohrzuckers in D_2O bzw. H_2O.

Frühere Untersuchungen[4]) mit Schwefelsäure als Katalysatoren zeigten, dass die Rohrzuckerinversion in schwerem Wasser schneller geht als in leichtem und dass der Wert des Verhältnisses $k_{D_3O^+}/k_{H_3O^+}$ mit steigender Temperatur abnimmt. Tabelle 5 zeigt eine Zusammenstellung neuer Messresultate.

[1]) BRÖNSTED u. GUGGENHEIM, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 2554. [2]) LOWRY, Trans. Chem. Soc. **1927**, 2554. [3]) CREMER und POLANYI, Z. physik. Chem. (B) **19** (1932) 443. [4]) MOELWYN-HUGHES, E. A. und BONHOEFFER, K. F., Naturwiss. **11** (1934) 174.

Tabelle 5.

t° C	Säure	$k_{D_3O^+} \cdot 10^4$ (Liter/Mol-sec)	$k_{H_3O^+} \cdot 10^4$ (Liter/Mol-sec)	$(k_{D_3O^+}/k_{H_3O^+})$
18·71	DCl	1·09	0·61	1·80
24·27	DCl	2·40	1·36	1·77
25·00	D_2SO_4	1·64	0·93	1·76
30·02	DCl	5·21	2·97	1·75
37·13	DCl	11·6	7·47	1·55
45·13	D_2SO_4	19·8	14·4	1·38

Die mit D_2SO_4 erzielten Ergebnisse können mit einem Fehler bis zu 5% behaftet sein, da jede Lösung in kleinen Mengen gesondert angesetzt werden musste. Die Experimente mit DCl sind genauer, da die Säure in einem grösseren Ansatz bereitet werden konnte. Unter der Annahme vollständiger Dissoziation war die Konzentration an $D_3O^+ = 0{\cdot}0833 \cdot d$, wobei d die Dichte einer 5%igen Lösung von Rohrzucker in schwerem Wasser bedeutet, also 10% grösser als der entsprechende Wert in gewöhnlichem Wasser.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen einen auffälligen Unterschied mit denen, die für die Mutarotation der Glucose gefunden wurden. Für die Inversion findet man ein $k_{D_3O^+}/k_{H_3O^+}$ grösser als 1 im Gegensatz zur Mutarotation. Mit steigender Temperatur nähert sich das Verhältnis in beiden Fällen der Einheit, nur in entgegengesetzter Richtung. Es ist dies ein erneuter Hinweis für die Richtigkeit einer Behauptung von G. N. Lewis und Mitarbeitern, dass sich die beiden Isotope mit steigender Temperatur in ihren physikalischen Eigenschaften nähern. Es ist erwähnenswert, dass die niedrige katalytische Aktivität der Schwefelsäure im Vergleich zur Salzsäure im schweren wie im leichten Wasser zu beobachten ist und wahrscheinlich dieselbe Ursache hat[1]).

Gemäss Tabelle 5 scheint die Aktivierungsenergie für die Reaktion in schwerem Wasser kleiner zu sein als in leichtem. Vielleicht mag dies bestätigt werden, jedoch haben wir keine Werte berechnet, da die Arrhenius-Gleichung nicht anwendbar ist, wie in der folgenden Arbeit gezeigt wird.

Bemerkungen zur Rohrzuckerinversion.

Der Mechanismus der Inversion dürfte noch nicht vollauf geklärt sein, wohl zum Teil wegen der Unmöglichkeit die wahre Aktivierungsenergie zu bestimmen. Immerhin dürfte es möglich sein, zahlenmässige Vergleiche der Wirksamkeit des hydratisierten Protons mit

[1]) Rice, F. O. und Urey, J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 95.

der des Deutons anzustellen. Wir machen die Annahme, dass die Reaktion in zwei Stufen abläuft. Als erstes erfolgt eine schnelle Bildung des Komplexes[1]) zwischen dem Rohrzuckermolekül Z und dem Ion, welche zu einem Gleichgewicht z. B. $Z + H_3O^+ \rightleftarrows Z, H_3O^+$ führt, und einer Wärmetönung von Q cal (exotherm negatives Vorzeichen). Als zweites zerfällt der so gebildete Komplex unter Aufnahme eines weiteren Wassermoleküls gemäss der Gleichung

$$Z, H_3O^+ + H_2O \rightarrow \text{Glucose} + \text{Fructose} + \text{Wasserstoffion},$$

wobei die Stosszahl $3\,\pi\eta\sigma n_c/2\,m_c$ ist. m_c ist die Masse des Komplexes, n_c ist die Zahl pro cm^3. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also $= k[Z, H_3O^+][H_2O]$, wobei $K = [Z, H_3O^+]/[Z][H_3O^+]$. Mit Berücksichtigung der Tatsache, dass man $K \sim W \cdot e^{-Q/RT}$ und $k \sim Y \cdot e^{-q/RT}$ setzen kann, wobei q die Aktivierungswärme ist, führt zu dem Ausdruck für das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten

$$\left(\frac{k_{D_3O^+}}{k_{H_3O^+}}\right) = \left(\frac{W_D}{W_H}\right) \cdot \left(\frac{\eta_{D_2O}}{\eta_{H_2O}}\right) \cdot \left(\frac{m_{Z_1H^+}}{m_{Z_1D^+}}\right) \cdot e^{-\frac{(Q_D - Q_H)}{RT}} \cdot e^{-\frac{(q_D - q_H)}{RT}}.$$

Der Ausdruck W_D/W_H ist ungefähr 1 und kann als temperaturunabhängig betrachtet werden. Wie aus Tabelle 6 hervorgeht, zeigt das Experiment, dass die Faktoren $(k_{D_3O^+}/k_{H_3O^+})$ und $(\eta_{D_2O}/\eta_{H_2O})$ in dem untersuchten Temperaturintervall ungefähr proportional sind. Wir verwendeten hierbei die Daten von Lewis und Macdonald[2]).

Tabelle 6.

$t°$ C	$(k_{D_3O^+}/k_{H_3O^+})$	$(\eta_{D_2O}/\eta_{H_2O})$	$\left(\frac{k_{D_3O^+}/k_{H_3O^+}}{\eta_{D_2O}/\eta_{H_2O}}\right)$
18·71	1·80	1·254	1·435
24·27	1·77	1·235	1·433
25·00	1·76	1·232	1·431
30·02	1·75	1·215	1·444
37·13	1·55	1·191	1·301

Daraus folgt, dass die Exponentialausdrücke nicht wesentlich von 1 verschieden sein können, also $(q_D - q_H) \cong (Q_H - Q_D)$. Wenn wir

[1]) Zwei voneinander unabhängige Überlegungen führen zu dieser Annahme, nämlich der Konzentrationseinfluss der Säure, des Zuckers und des Wassers auf der Inversionsgeschwindigkeit (Jones und Lewis, W. C. M., Trans. Chem. Soc. **117** (1920) 1120), und der Vergleich der Absolutgeschwindigkeit mit der aus dem Temperaturkoeffizient berechneten Werten (Moelwyn-Hughes, Kinetics of Reaction in Solutions. Oxford 1933. S. 245). [2]) Lewis, G. N. und Macdonald, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 4730.

aus Analogiegründen $q_D > q_H$ annehmen, dann ist $Q_H > Q_D$, d. h. der Komplex $Z_D D_3 O^+$ muss stabiler und deswegen in höheren Konzentrationen vorhanden sein als der Komplex $Z_H H_3 O^+$. Diese Folgerung ist gleich der von LEWIS und SCHUTZ[1]), aus der Dissoziationskonstanten von Deutero-Essigsäure gezogen wurde, die nur etwa $^1/_3$ so stark dissoziiert ist als die gewöhnliche Essigsäure.

Es ist zur Zeit nicht möglich festzustellen wie allgemein dieses Verhalten ist. Neuerdings ist von K. SCHWARZ[2]) festgestellt worden, dass die Hydrolysegeschwindigkeit der Ester in schwerem Wasser auch schneller verläuft als in gewöhnlichem. Vielleicht kann man hiernach zwei Klassen von Reaktionen unterscheiden. Bei der einen verläuft die Wasserstoffionenkatalyse in D_2O schneller und geht über die Bildung eines Assoziationsproduktes Substrat-H-Ion vor sich. Bei der anderen Klasse verläuft die D-Ionkatalyse langsamer und es herrscht ein ähnlicher Mechanismus wie bei der Mutarotation.

Es ist mir ein Bedürfnis Herrn Professor BONHOEFFER sowohl für sein reges Interesse als auch für sein persönliches Wohlwollen zu danken. Ebenso bin ich Herrn Dr. KLAR für die Herstellung des schweren Wassers und Herrn METZGER für die Hilfe bei der Anfertigung des Mikropolarisationsapparates dankbar.

---

[1]) LEWIS, G. W. und SCHUTZ, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1002.

[2]) SCHWARZ, K., Sitzung der Akademie der Wissenschaft in Wien (1934).

Über den Temperaturkoeffizienten der Rohrzuckerinversion.

Von

E. A. Moelwyn-Hughes.

(Eingegangen am 5. 6. 34.)

1. Die Reaktionsgeschwindigkeit von Rohrzucker, durch Säuren katalysiert, ist nur innerhalb gewisser experimentellre Grenzen monomolekular.

2. Selbst innerhalb dieser Grenzen, ist die ARRHENIUS-Gleichung nicht anwendbar.

3. In Analogie mit HINSHELWOODS neueren Experimenten über Gasmoleküle ist anzunehmen, dass verschiedene Aktivierungsmöglichkeiten für das Zuckermolekül bestehen.

Es war seit dem Erscheinen der bekannten Arbeiten von WILHELMY und ARRHENIUS, üblich, die Rohrzuckerinversion als klassisches Beispiel einer Reaktion zu betrachten, für welche die Geschwindigkeit bei einer gegebenen Temperatur sich aus der Formel

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \tag{1}$$

ergibt, und für welche die Temperaturabhängigkeit von k

$$\ln k = A - \frac{B}{T} \tag{2}$$

lautet. Es ist der Zweck dieser Arbeit zu zeigen, dass

1. die monomolekulare Reaktion gelegentlich durch eine darauf folgende Reaktion kompliziert wird, und dass,

2. selbst wenn die Bedingungen für das monomolekulare Gesetz erfüllt sind, die ARRHENIUS-Gleichung nicht anwendbar ist.

Experimentelles Verfahren.

Das verwendete Polarimeter war ein besonders genaues Drei-Feld-Modell, ausgerüstet mit Zubehör auf einer optischen Bank, welches nach Angabe seines früheren Eigentümers, des verstorbenen Prof. LANDOLT gebaut ist[1]). Die Röhre war von der üblichen Art mit guter Wasserzirkulation. Drei Thermometer wurden gebraucht, einer für die Versuchslösung und zwei in verschiedenen Stellungen im Thermostat. Nach jeder polarimetrischen Ablesung wurden die drei Thermometer bis auf 0·01° kontrolliert. Die Thermometer ihrer-

[1]) Herrn Prof. BODENSTEIN sind wir für leihweise Überlassung dieses Instrumentes zu Dank verpflichtet.

seits wurden durch Vergleich mit einem Normalthermometer geprüft. Rohrzucker wurde hergestellt nach der Methode von KRAISY[1]). Ausserdem gebrauchten wir ein besonderes reines Probestück, welches uns von Messrs Tate & Lyle Ltd. Sugar Refiners of Liverpool freundlicherweise zur Verfügung gestellt war. Lösungen von Salzsäure wurden hergestellt und standardisiert durch Gewicht. Jedes Experiment begann durch Auflösung einer bekannten Menge von gestossenem Zucker in einem bestimmten Gewicht von vorgewärmter Salzsäure; das Reaktionsgemisch wurde alsdann in die Polarimeterröhre eingeführt, welche ebenfalls vorgewärmt war. Die letzte Ablesung wurde vorgenommen, nachdem die Lösung in einem elektrischen Ofen einen Tag bei 50° in einem Glasrohr eingeschmolzen verblieben war. Die Reaktionsfähigkeit wurde auch durch FEHLING-Lösung bestimmt.

Der Verlauf der Reaktion.

Die Bedingungen unter welchen der Verlauf der Reaktion als monomolekular erwiesen worden waren, sind ungefähr von 15° (Säurekonzentration $\sim 0{\cdot}3$ Mol) bis 48° (Säurekonzentration $> 0{\cdot}001$ Mol)[2]). Bei geringerer Konzentration von Säure ist die Geschwindigkeit der Mutarotation der verschiedenen Monosaccharide nicht mehr unendlich schnell, verglichen mit der Inversionsreaktion. Bei höheren Temperaturen wurde gefunden, dass Wasser allein mit Rohrzucker reagiert, obgleich es falsch ist, diese Reaktion Inversion zu nennen, da die Produkte nicht Glucose und Fructose sind, sondern aus organischen Säuren und anderen unidentifizierbaren Substanzen bestehen. Wir haben deshalb in erster Linie die Temperaturspanne untersucht, bei welcher die Wasserreaktion keine Rolle spielt. Bei 50° findet keine messbare Reaktion zwischen Wasser und Saccharose innerhalb 7 Tagen statt (maximale Fehlerquelle ist ungefähr $0{\cdot}3\,\%$). Bei Verwendung von $0{\cdot}2$ norm. Säure zwischen 15° und 50° können wir deshalb gewiss sein, dass Fehler, die auf Mutarotation und Wasserwirkung zurückzuführen sind, ausgeschaltet sind. Die vorliegende Arbeit ist deshalb auf diese Spanne beschränkt. Es wurde gefunden, dass bis zu Temperaturen von 40° die monomolekulare Gleichung gültig ist. Bei höheren Temperaturen ist die Veränderung der optischen Drehung präziser ausgedrückt durch die folgende Gleichung:

$$(a_t - a_\infty) = A \cdot e^{-k_1 t} + B \cdot e^{-k_2 t} + C\,. \qquad (3)$$

[1]) KRAISY, Z. Vereins Dtsch. Zuckerind. **71** (1921) 785. [2]) PALMAER, Z. physik. Chem. **22** (1897) 492. ROSANOFF, CLARK und SILBEY, J. Amer. chem. Soc. **33** (1911) 1911.

Tabelle 1.

Minuten	$(\alpha_t - \alpha_\infty)$		
	beob.	ber. Gl. (1)	ber. Gl. (2)
$t = 41{\cdot}00°$ C		$[HCl] = 0{\cdot}1893$	
2	4·11	4·11	4·11
6	3·89	3·89	3·89
11	3·62	3·62	3·62
17	3·32	3·32	3·32
24	3·02	3·01	3·02
32	2·69	2·69	2·70
41	2·37	2·37	2·39
57	1·92	1·89	1·92
76	1·49	1·44	1·49
96	1·17	1·09	1·17
113	0·97	0·85	0·97
129	0·82	0·68	0·85
$t = 45{\cdot}50°$ C		$[HCl] = 0{\cdot}1935$	
4	3·95	3·78	3·93
6	3·76	3·60	3·75
8	3·56	3·43	3·58
11	3·31	3·19	3·33
15	2·99	2·89	3·03
20	2·66	2·56	2·69
25	2·37	2·26	2·39
30	2·10	2·00	2·12
35	1·87	1·77	1·88

Eine Folgereaktion, die bei steigender Temperatur immer deutlicher wird, ist somit angezeigt. Die zahlenmässigen Werte der Konstanten sind (1) bei 41° C, $A = 4{\cdot}23$; $B = 0{\cdot}010$; $C = -0{\cdot}01$; $k_1 = 2{\cdot}36 \cdot 10^{-4}$; $k_2 = -3{\cdot}54 \cdot 10^{-4}$; (2) bei 45·50° C, $A = 4{\cdot}17$; $B = -0{\cdot}035$; $C = +0{\cdot}19$; $k_1 = 4{\cdot}07 \cdot 10^{-4}$; $k_2 = -3{\cdot}73 \cdot 10^{-4}$.

Die berichtigten Werte der gesamten Drehungsveränderung, die auf diese Weise erhalten wurden, sind in guter Übereinstimmung mit den bei geringeren Temperaturen und unter Wegfall der Komplikation gefundener Werte. k_1 gibt die berichtigte Geschwindigkeit des Inversionsprozesses; die auf solche Art erhaltenen Werte sind in Tabelle 2 mit einem Stern gekennzeichnet, und differieren nur wenig von den im Anfang der Reaktion beobachteten monomolekularen Koeffizienten.

Der negative Wert für k_2 zeigt nur an, dass die anschliessende Veränderung von einer Vergrösserung der positiven Drehung begleitet ist. Die Ordnung und Art dieser Reaktion sind nicht bekannt. Die Veränderung ist sehr langsam. Die Halbwertszeit von ungefähr 10 Tagen liegt bei 50°, was nicht wesentlich von der Geschwindigkeit

der Kondensation von Glucose unter ähnlichen Umständen abweicht[1]). Experimente mit FEHLINGS Lösung ergaben jedoch keine messbare Verminderung der Reaktionsfähigkeit nach 7 Tagen, z. B. eine 5%ige Saccharoselösung in 0·2 norm. *HCl* (ursprüngliche spezifische Drehung $[\alpha]_{5891} = +68{\cdot}76°$) ergab nach 11 Tagen bei Zimmertemperatur (endgültige spezifische Drehung $[\alpha]_{5891} = -21{\cdot}96°$) 53·2 mg von reduzierten Monosacchariden pro cm^3. Eine entsprechende Lösung, die 7 Tage bei 50° gehalten wurde, ergab $[\alpha]_{5891} = -16{\cdot}02°$ und 52·4 mg pro cm^3. Innerhalb der Fehlergrenze sind die beiden Reduktionsfähigkeiten gleich dem „theoretischen" Wert von 52·6 mg. Während der Mechanismus der nachfolgenden Veränderung ungelöst bleibt, ist es klar, dass der Fehler, welcher sich infolge der Benutzung der letzten Rotation nach 1 Tag bei 50° ergibt, unberücksichtigt bleiben kann. Die insgesamt beobachtete Drehungsveränderung ist 4·31°, was 0·69% zu niedrig ist und einem Fehler in der Geschwindigkeitskonstante von 0·83% entspricht.

Eine leichte Abweichung von dem monomolekularen Gesetz ist früher beobachtet worden[2]) und eine ähnliche Erklärung wurde früher gegeben[3]).

Der Temperatureinfluss auf k_1.

Die für eine Serie von Experimenten erhaltenen Resultate sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2.

$t°$ C	$k_1 \cdot 10^6$ (sec^{-1})	$[HCl] \cdot 10$ (Mol/Liter)	$(k_1/[HCl]) \cdot 10^5$ (beob.)	$(k_1/[HCl]) \cdot 10^5$ (ber.)	Die ARRHENIUS-Gleichungen
15·45	6·82	1·907	3·58	3·58	
19·40	12·5	1·905	6·51	6·66	$\ln k_1/[HCl] = 34{\cdot}19 - 25{\cdot}430/RT.$
23·09	22·0	1·904	11·5	11·3	
27·26	39·0	1·902	20·5	20·6	
31·08	65·2	1·901	34·3	34·1	$\ln k_1/[HCl] = 32{\cdot}55 - 24{\cdot}470/RT.$
35·98	123	1·897	64·8	65·0	
41·00	235*	1·893	124	124	
46·10	411*	1·889	218	225	$\ln k_1/[HCl] = 30{\cdot}12 - 22{\cdot}950/RT.$
51·15	738*	1·886	391	391	
57·10	1410*	1·880	750	745	

Die Säurekonzentration ist als $[HCl] = 0{\cdot}1873\,d$ gegeben, während d die Dichte von 5%iger Zuckerlösungen bei verschiedenen Temperaturen darstellt. Um den Fehler, der sich bei der Berechnung

[1]) MOELWYN-HUGHES, E. A., Trans. Faraday Soc. **24** (1928) 321. [2]) FALES und MORRELL, J. Amer. chem. Soc. **44** (1922) 2071. [3]) MELLOR und BRADSHAW, Z. physik. Chem. **48** (1904) 353.

der Aktivierungswärme bei zwei Experimenten mit kleinem Temperaturunterschied ergibt, zu vermeiden, haben wir die Kurve von $\frac{1/T}{\ln k}$ in drei mehr oder weniger willkürliche Teile getrennt, auf welche drei das ARRHENIUS-Gesetz ungefähr anwendbar ist. Die scheinbare Aktivierungswärme fällt, laut Tabelle 3, bei steigenden Temperaturen.

Tabelle 3.

Temperaturgebiet	q (kcal)	Δq	$\Delta q/\Delta T$
15·45—27·26	25·430		
		— 960	—79
27·26—41·00	24·470		
		—1·520	—99
41·00—57·10	22·950		

Eine Wiederholung mit anderen Lösungen bei fünf Temperaturen zwischen 24° und 51° bestätigte obiges Resultat. Bei 33·6 war $\Delta q/\Delta T = -94$ cal/Grad und bei 40·3 -100 cal/Grad.

Es scheint, dass diese Tatsache bisher der Aufmerksamkeit entgangen ist. Selbst ARRHENIUS untersuchte nicht experimentell den Temperatureinfluss in seiner bekannten Arbeit[1]), sondern verwendete die Resultate von URECH[2]) und SPOHR[3]), welche in der Tat gleiche Ergebnisse aufweisen, wie sie hier gefunden sind. Die in Tabelle 4 angegebenen Werte sind nach URECH gerechnet.

Tabelle 4.

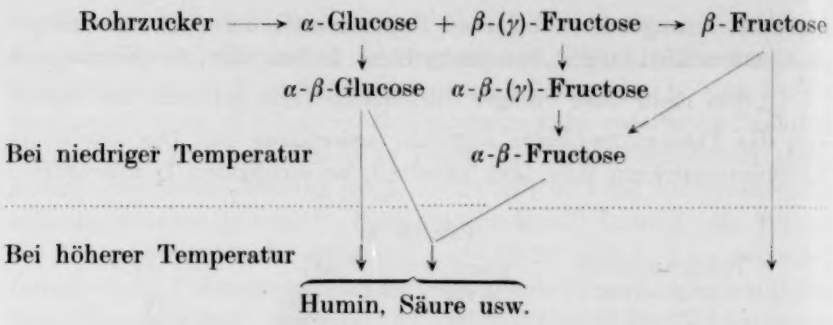
Temperaturgebiet	q
1—10	27·190
10—20	25·980
20—30	23·150
30—40	20·490

Jedes q ist der Durchschnitt von drei Werten, welche mit verschiedenen Säurekonzentrationen innerhalb der gleichen Temperaturgrenzen erhalten wurde. Wir halten den durch diese Resultate angezeigten Abfall von q für zu gross, als dass er durch eine ungenaue Temperaturkontrolle hervorgerufen sein könnte.

Diskussion.

Wir wollen die hauptsächlichen Veränderungen, welche sehr wahrscheinlich während der Rohrzuckerinversion vorkommen, auf folgende Art darstellen.

[1]) ARRHENIUS, Z. physik. Chem. **4** (1889) 226. Siehe auch RIESENFELD, „SVANTE ARRHENIUS", Leipzig 1932. [2]) URECH, Ber. dtsch. chem. Ges. **16** (1883) 762; **17** (1884) 2175. [3]) SPOHR, Z. physik. Chem. **2** (1888) 195.



Selbst bei niedrigen Temperaturen (unter 50°) besteht die Möglichkeit für eine grosse Anzahl chemischer Veränderungen. Immerhin deutet die annähernde Gültigkeit des monomolekularen Gesetzes an, dass die messbare Reaktion ziemlich einfach ist. Besondere Experimente[1]) über die Mutarotation von solchen Monosacchariden, die isoliert waren, zeigen, dass alle die Mutarotationsveränderungen, die unter unseren Bedingungen auftraten, unmessbar schnell sind. Es ist deshalb möglich, dass die sekundären Veränderungen, mit welchen wir uns befassen, bei niedrigen Temperaturen mit der Umwandlung des neugebildeten β-(γ)-Fructose in die stabilere Form von β-Fructose zusammenhängen.

Bei der Annahme, dass die Aktivierungswärmen sich auf die Hydrolyse beziehen, müssen wir den möglichen Grund für deren Abfall mit steigenden Temperaturen betrachten.

1. Falls der Abfall gänzlich auf die Teilnahme einer grossen Anzahl von Freiheitsgraden zurückzuführen sein sollte, dann können wir diese Zahl mit 45 schätzen, was einen Wert darstellt, der früher schon auf einem anderen Weg für Glykosidhydrolyse angenommen wurde[2]). Die richtige Aktivierungswärme würde dann ungefähr 52000 betragen.

2. Unter Zugrundelegung der thermodynamischen Analogie, dass q sich wie eine Wärmetönung verhält, können wir setzen

$$\ln k = -\frac{a}{RT} + \frac{b}{R}\ln T + c\,T + d\,. \qquad 4$$

Die zahlenmässigen Werte von einigen der Konstanten sind mindestens möglich z. B. $a = 58{\cdot}200$ cal und $b = -123{\cdot}4$ cal/Grad; aber

[1]) Nelson und Beagle, J. Amer. chem. Soc. **41** (1919) 559. [2]) Trans. Faraday Soc. **25** (1929) 503.

der grosse Wert von d (408·4) zeigt, dass der Wert der Gleichung mehr arithmetisch als physikalisch ist.

3. Zwei oder mehr Reaktionen können gleichzeitig auftreten. Diese können sich chemisch unterscheiden, je nach dem ob das Sauerstoffatom der Monose- oder Biosebindung zuerst angegriffen wird. Ebenfalls können sie energetisch differieren. Mit anderen Worten, es kann mehr als eine Aktivierungswärme für das Zuckermolekül existieren, gerade wie für einfachere Moleküle wie Acetaldehyd[1]).

Ohne auf Einzelheiten einzugehen, halten wir die letzte Möglichkeit für die wahrscheinlichste.

---

[1]) Fletcher und Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. London (A) **141** (1933) 41.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung XXXV[1]). Die RAMAN-Spektren einiger Acetyl- und Acetonitrilverbindungen.

Von

Hua-Chih Cheng.

(Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 5. 34.)

Es werden die RAMAN-Spektren von zehn Acetyl- und Acetonitrilverbindungen mitgeteilt. An Hand dieser und früherer Ergebnisse wird diskutiert: Das Verhalten der zur *CH*- und *CCl*-Bindung gehörigen Frequenzen in den Gruppen ClH_2C—, Cl_2HC—, Cl_3C—, ferner das Verhalten der Carbonyl- und Nitrilfrequenz und endlich das Verhalten einer lagenkonstanten Linie bei 430 cm^{-1}.

Einleitung.

In der vorangehenden Arbeit[2]) wurden an den Spektren der Halogenessigsäureester Liniengruppen beobachtet, die sich mit einiger Wahrscheinlichkeit den inneren Schwingungen der chlorierten Seiten-

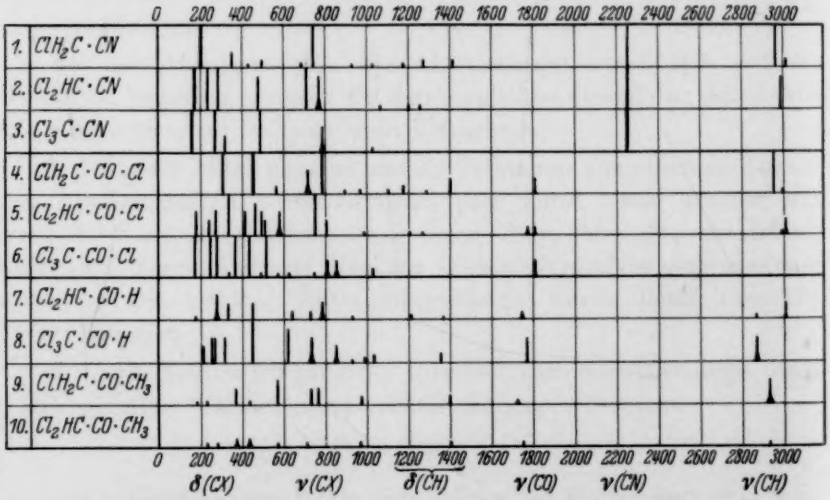


Fig. 1. Die Schwingungsspektren der hier untersuchten Substanzen.

[1]) XXXIV. Mitteilung: KOHLRAUSCH, K. W. F. und PONGRATZ, A., Mh. Chem., im Druck. [2]) XXIX. Mitteilung: CHENG, H. C., Z. physik. Chem. (B) 24 (1934) 293.

kette ClH_2C-, Cl_2HC-, Cl_3C- zuordnen liessen. Es erschien wünschenswert das diesbezügliche Erfahrungsmaterial zu vergrössern. Daher wurden die RAMAN-Spektren der folgenden Substanzen aufgenommen:

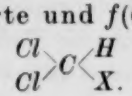
$ClH_2C \cdot CO \cdot Cl$,	$Cl_2HC \cdot CO \cdot Cl$,	$Cl_3C \cdot CO \cdot Cl$.
$ClH_2C \cdot CN$,	$Cl_2HC \cdot CN$,	$Cl_3C \cdot CN$,
$ClH_2C \cdot CO \cdot CH_3$,	$Cl_2HC \cdot CO \cdot CH_3$,	—
—	$Cl_2HC \cdot CO \cdot H$,	$Cl_3C \cdot CO \cdot H$.

Die im Anhang zahlenmässig mitgeteilten Ergebnisse sind in Fig. 1 graphisch zusammengestellt; die daraus ablesbaren Regelmässigkeiten werden im folgenden der Reihe nach diskutiert.

Diskussion der Ergebnisse.

1. Die *CH*-Frequenzen in der Gruppe $Cl_2CH \cdot X$.

Tabelle 1. Die $\omega(CH)$-Werte und $f(CH)$-Werte in der Gruppe



	Substanz	$\omega(CH)$ in cm^{-1}		$f(CH) \cdot 10^{-5}$ in Dyn · cm^{-1}
1.	$Cl_2HC \cdot CHCl_2$	2984 (6b)	—	4·82
2.	$Cl_2HC \cdot CCl_3$	2985 (3)	—	4·82
3.	$Cl_2HC \cdot CN$	2988 (4)	—	4·82
4.	$Cl_2HC \cdot CO \cdot H$	—	3002 (2 sb)	4·88
5.	$Cl_2HC \cdot CO \cdot Cl$	(2993) ($^1/_2$)	3005 (2b)	4·89
6.	$Cl_2HC \cdot CO \cdot OH$	—	3018 ($^1/_2$)	4·93

In Tabelle 1 sind die Valenzfrequenzen — die Deformationsschwingungen sind nur schlecht beobachtbar — und die daraus berechneten f-Werte für die CH-Bindung in der Gruppe $Cl_2HC \cdot X$ zusammengestellt. Wie schon KOHLRAUSCH[1]) (S.R.E., Tabelle 40) zeigte, ist der Wert für $\omega(CH)$ recht empfindlich gegen die konstitutive Beeinflussung durch X. In den hier betrachteten Fällen bleiben zum Unterschied von den in der zitierten Tabelle 40 zusammengestellten Molekülen die vier Substituenten des zentralen C-Atoms immer dieselben, nämlich H, Cl, Cl, C, denn die Brücke zur Gruppe X ist stets eine $C-C$-Bindung; trotzdem ist die Beeinflussung der CH-Frequenz bei Variation von X noch deutlich bemerkbar.

[1]) KOHLRAUSCH, K. W. F., Der SMEKAL-RAMAN-Effekt. Berlin 1931. Abkürzung: S.R.E.

2. Die *CH*-Frequenzen der Gruppe $ClCH_2 \cdot X$.

KOHLRAUSCH (S.R.E., S. 190) hat der Methylengruppe $> CH_2$ drei Frequenzen zugeordnet und zwar zwei Valenzschwingungen im Gebiet um 3000 und eine Deformationsschwingung bei 1400 cm^{-1}. Durch die Polarisationsmessungen von CABANNES-ROUSSET[1]) und ganz kürzlich von TRUMPY[2]) wurde gezeigt, dass speziell in CH_2Cl_2, die eine ($\omega_1 = 2982$) der beiden Valenzfrequenzen erwartungsgemäss als Symmetrieschwingung polarisiert und dementsprechend intensiver ist als die zweite depolarisierte Valenzschwingung ($\omega_3 = 3044$). Die in diesem Fall bei $\omega_2 = 1419$ gelegene Deformationsfrequenz sollte als Symmetrieschwingung polarisiert sein; CABANNES-ROUSSET bestätigen dies, TRUMPY findet das Gegenteil. Die Richtigkeit der Zuordnung: $\omega_1(s) < \omega_3(as)$, $\omega_2(s) \sim 1400$ wird bei den vorliegenden Messungen durch die gefundenen Intensitätsverhältnisse bestätigt; auch hier ist stets $I_{\omega_1} > I_{\omega_2}$ (vgl. Spalte 1 und 3 in Tabelle 2).

Wendet man für die Methylgruppe die Formeln des Valenzkraftsystems[3]) an und rechnet man die Federkraft f, die Valenzwinkelkraft $2d$ und den Valenzwinkel α aus, so kann man die konstitutive Beeinflussung zahlengemäss angeben; vgl. Spalte 4, 5, 6 in Tabelle 2).

Tabelle 2. Die Zahlenwerte für f, $2d$, α in der Gruppe $H_2C\begin{matrix}Cl\\X\end{matrix}$.

	Substanz	$\omega(CH)$ in cm^{-1}			$f(CH)\cdot 10^{-5}$ in Dyn·cm^{-1}	$2d(CH)\cdot 10^{-5}$ in Dyn·cm^{-1}	α in Graden
		ω_1	ω_2	ω_3			
		1	2	3	4	5	6
1.	Normalwert	2854 (12)	1400 (5)	2945 5b	4·55	1·07	113
2.	$ClH_2C\cdot CO\cdot Cl$	2950 (10)	1400 (2)	2997 (2)	4·79	1·05	102
3.	$ClH_2C\cdot CH_2Cl$	2957 (5	1430 2b)	3000 (2)	4·80	1·09	101
4.	$ClH_2C\cdot CN$	2966 (5)	1416 (1)	3014 (1)	4·84	1·07	102
5.	$ClH_2C\cdot Cl$	2985 (5b)	1419 (2)	3044 (2)	4·92	1·07	105

Die Angaben der 1. und 5. Zeile sind aus S.R.E., S. 193 entnommen; als „normal" wird nach KOHLRAUSCH eine CH_2-Gruppe dann bezeichnet, wenn sie (etwa wie in Cyclohexan) beidseitig von zwei anderen CH_2-Gruppen flankiert wird.

---

[1]) CABANNES, J. u. ROUSSET, A., Ann. Physik **19** (1933) 229. [2]) TRUMPY, B., Z. Physik 88 (1934) 226. [3]) LECHNER, F., Wien. Ber. **141** (1932) 632.

3. Die *CO*-Frequenz.

Es wurde schon in Mitteilung XXIX festgestellt, dass die *CO*-Frequenz in $H_3C \cdot CO \cdot OR$ eine Erhöhung erfährt, wenn die *H*-Atome in H_3C- durch 1, 2 oder 3 *Cl*-Atome substituiert werden. Diese Erhöhung sieht man auch deutlich in den Spektren der hier untersuchten Substanzen (z. B. bei den Aldehyden, Nr. 7 und 8 und den Ketonen, Nr. 9 und 10 in Fig. 1). Leider ist die Systematik wegen Fehlens der wenig beständigen Substanzen Chloracetaldehyd und Trichloraceton lückenhaft. Die Aufspaltung der *CO*-Frequenz in Dichloracetylchlorid (Nr. 5 in Fig. 1) sowie in anderen Säurechloriden[1]) ist vorläufig noch ungeklärt.

Tabelle 3. Die *CO*-Frequenz.

I			II			III		
Substanz	$\omega(CO)$	$\Delta\omega$	Substanz	$\omega(CO)$	$\Delta\omega$	Substanz	$\omega(CO)$	$\Delta\omega$
$H_3C \cdot CO \cdot CH_3$	1706	—	$H_3C \cdot CO \cdot OR$	1738	—	$H_3C \cdot CO \cdot Cl$	1798	—
$ClH_2C \cdot CO \cdot CH_3$	1725	19	$ClH_2C \cdot CO \cdot OR$	1743	5	$ClH_2C \cdot CO \cdot Cl$	1806	8
$Cl_2HC \cdot CO \cdot CH_3$	1743	37	$Cl_2HC \cdot CO \cdot OR$	1751	13	$Cl_2HC \cdot CO \cdot Cl$	{1774 / 1803}	[5]
—	—	—	$Cl_3C \cdot CO \cdot OR$	1765	27	$Cl_3C \cdot CO \cdot Cl$	1806	8

Aus den Zahlen der Tabelle 3 lässt sich folgendes ablesen: Die *CO*-Frequenz ist gegen eine Chlorsubstitution in α-Stellung am empfindlichsten in der Konfiguration $C \cdot CO \cdot CH_3$ (Feld I von Tabelle 3), weniger empfindlich (vgl. Feld II) in $C \cdot CO \cdot OR$ (vgl. die Arbeiten von KOHLRAUSCH und Mitarbeitern [1])[2]) und fast unempfindlich (vgl. Feld III) in der Konfiguration $C \cdot CO \cdot Cl$. In letzterem Falle ist der hohe Wert der *CO*-Gruppe offenbar fast ausschliesslich auf die Wirkung des unmittelbar an der Gruppe sitzenden Chloratoms zurückzuführen und es hat den Anschein, als ob damit eine obere Grenze in der Beeinflussbarkeit der *CO*-Bindung erreicht wäre, so dass diese unempfindlich wird gegen weitere in derselben Richtung wirkende konstitutive Einflüsse; selbst im Phosgen $Cl \cdot CO \cdot Cl$ ($\omega(CO) = 1810$) beträgt die Erhöhung nur $\Delta\omega = 12$.

[1]) KOHLRAUSCH, K. W. F. und PONGRATZ, A., Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 375.

[2]) KOHLRAUSCH, K. W. F., PONGRATZ, A. und SEKA, R., Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 1, Tabelle 6.

4. Die Frequenz 430.

Schon in Mitteilung XXIX wurde auf eine recht lagenkonstante Frequenz bei etwa 430 cm^{-1} in den Spektren der Halogenessigsäureester aufmerksam gemacht, deren Zuordnung ungeklärt blieb. Auch in den hier untersuchten Substanzen tritt eine Linie im gleichen Frequenzgebiet auf; nur bei den chlorierten Säurechloriden ist wegen des grossen Linienreichtumes in diesem Spektralteil die Aussage unsicher. In der folgenden Fig. 2 ist die fragliche Linie für die in Betracht kommenden Substanzen graphisch dargestellt.

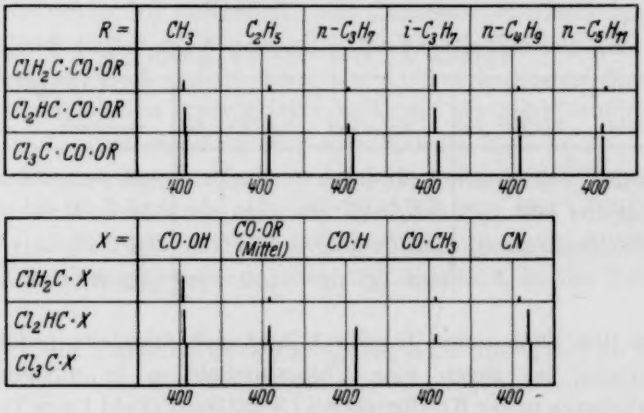


Fig. 2. Die Intensitätsverhältnisse der Linie $\omega = 430$.

Obwohl bei den Aufnahmen aus Rücksicht auf die Haltbarkeit der Substanzen die Expositionszeiten verschieden sein mussten, ist aus der Figur doch deutlich zu erkennen, dass die Intensität dieser Linie ganz regelmässig mit der Zahl der Chloratome zunimmt; überdies tritt gleichzeitig eine eben noch merkbare Verschiebung nach höheren Frequenzwerten auf. Diese Linie der Bindung $C-Cl$ selbst zuzuordnen, ist aus den in Mitteilung XXIX angeführten Gründen, nicht möglich. Aus der deutlich ausgesprochenen Beeinflussung der Intensität darf man aber vielleicht schliessen, dass es sich um die Schwingung einer den Chloratomen örtlich nahen Bindung handelt, vermutlich also um die benachbarte $C-C$-Bindung.

5. Die *CN*-Frequenzen.

Tabelle 4. Die Frequenzen der *CN*-Gruppe.

	Substanz	Äussere Schwingung der Gruppe *C—CN*	Innere Schwingung der Gruppe *CN*
1.	$NC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$	187 (1)	2254 (6)
2.	$ClH_2C \cdot CN$	206 (7)	2258 (8)
3.	$Cl_2HC \cdot CN$	172 (8)	2253 (8)
4.	$Cl_3C \cdot CN$	163 (12)	2250 (6)
5.	$C_6H_5 \cdot CN$	170 (4b)	2227 (5)
6.	$H_3C \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (*o*)	159 (10 sb)	2225 (12b)
7.	$H_3C \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (*m*)	159 (7)	2232 (10)
8.	$H_3C \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (*p*)	161 (7)	2228 (10)
9.	1, 3-Dimethyl-5-cyanbenzol	147 (10)	2230 (10)
10.	1, 2-Dimethyl-4-cyanbenzol	151 (8)	2224 (10)
11.	1, 3-Dimethyl-2-cyanbenzol	160 (8b)	2218 (10)
12.	1, 3-Dimethyl-4-cyanbenzol	158 (4)	2221 (7)
13.	1, 4-Dimethyl-2-cyanbenzol	157 (8)	2224 (6)

Der Gruppe *CN* sind zwei Frequenzen zuzuordnen (Tabelle 4), nämlich die innere Schwingungsfrequenz bei 2250 und eine starke Linie im Spektralgebiet zwischen 150 bis 200 cm^{-1}, die vermutlich als eine Deformationsfrequenz der Bindung *C—CN* anzusehen sein dürfte. Die erstere bleibt in allen aliphatischen Nitrilen lagenkonstant (Zeile 1 bis 4 in Tabelle 4) und erfährt erst eine Erniedrigung bei aromatischen Nitrilen[1]) (Zeile 5 bis 13). Die tiefe Frequenz zeigt in den Molekülen Nr. 2, 3, 4 einen deutlichen Gang.

6. Die *C—Cl*-Frequenzen.

In Fig. 3 ist der Spektralbereich unter 1600 cm^{-1} für Moleküle der Form $ClH_2C \cdot X$ und $Cl_2HC \cdot X$ zusammengestellt. Nr. 1 und 6 sind aus S.R.E, S. 306, Nr. 5 und 10 sind aus Mitteilung XXIX, Fig. 4 (Mittelwerte der Halogenessigsäureester) entnommen, alle anderen aus den Angaben des Anhanges dieser Arbeit. In der oberen Hälfte der Figur fehlt Chloracetaldehyd, an dem nicht beobachtet wurde; in der unteren Hälfte wurde Dichloraceton weggelassen, da das zugehörige Spektrum unvollständig ist. Die mit Stern bezeichneten Linien werden als die Halogenfrequenzen angesehen und der Bindung *C—Cl* (obere

[1]) Die Zahlenwerte von Zeile 9 bis 13 in Tabelle 4 sind einer Arbeit von Herrn Prof. Dr. KOHLRAUSCH und Priv.-Doz. Dr. PONGRATZ entnommen. Ich bin den Herrn sehr dankbar für die Erlaubnis, diese Zahlenwerte schon vor der Veröffentlichung ihrer Arbeit hier verwenden zu dürfen.

Hälfte) bzw. der Gruppe $C-Cl_2$ (untere Hälfte) zugeordnet. Der Einfluss des Substituenten X hat in beiden Fällen die gleiche Richtung, die Valenzfrequenzen ω bzw. ω_1 und ω_3 nehmen in jeder Hälfte von oben nach unten zu. Die Zuordnung der Deformationsfrequenzen ω_2 ist jedoch unsicher, daher unterblieb eine rechnerische Verwertung.

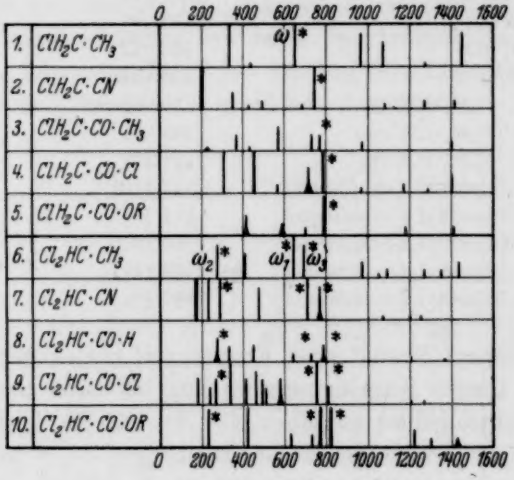


Fig. 3. Die Halogenfrequenzen (mit Stern bezeichnet) in den Gruppen ClH_2C- und Cl_2HC-.

Während in den in der Figur zusammengestellten Fällen die zur $C-Cl$-Bindung gehörigen Linien noch ziemlich zweifelsfrei zu erkennen sind, sind die Spektren von Molekülen der Form $Cl_3C\cdot X$ in dieser Beziehung recht undurchsichtig; schon der einfachste Fall ($Cl_3C\cdot CH_3$, unveröffentlichte Messungen von KOHLRAUSCH-KÖPPL) entspricht nicht der Erwartung.

Anhang.

Sämtliche hier untersuchten Substanzen waren von der Firma Fraenkel und Landau in Berlin geliefert. Bezüglich der Anordnung des im folgenden angegebenen Zahlenmaterials sowie der verwendeten Abkürzungen und Bezeichnungen vergleiche man die vorhergehenden Mitteilungen.

1. Chloracetonitril $ClH_2C\cdot CN$. Einmalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp. 123·9° bis 124·7° (Lit. Kp. 123° bis 124°). Pl. 120, m. F., $t=18$; Pl. 121, o. F., $t=13$; *Ugd* im ersten Fall schwach, im zweiten mittel; *Sp* mittel; $n=35$.

$\Delta\nu=$ 206 (7 b) (*f*, $\pm$ *e*, *c*); 351 (2) (*e*, *c*); 424 (0) (*k*, *e*); 494 (1) (*k*, *e*, *c*); 683 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 742 (8) (*k*, *i*, *e*, *c*); 932 (0) (*e*)?; 1025 (0) (*k*, *e*); 1180 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1269 (1) (*k*, *e*); 1416 (1) (*k*, *e*); 2258 (8) (*k*, *f*, *e*); 2966 (5) (*q*, *p*, *k*, *i*); 3014 (1) (*k*, *p*).

2. Dichloracetonitril $Cl_2HC \cdot CN$. Einmalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp. 113·5° bis 113·7° (Lit. Kp. 112° bis 113°). Pl. 116, m. F., $t = 14$; Pl. 117, o. F., $t = 9$; *Ugd* im ersten Fall schwach, im zweiten mittel; *Sp* stark, $n = 39$ (1).

$\Delta\nu = 172$ (8b) ($\pm e$, c); 229 (6) (k, e, c); 282 (6) (k, f, $\pm e$); 477 (4) (k, i, $\pm e$, c); 710 (7) (k, i, f, e, c); 770 (4b) (k, i, e, c); 1066 (0) (k, e)?; 1200 ($^1/_2$) (k, e); 1258 ($^1/_2$) (k, e); 2253 (8b) (m, k, f, e); 2988 (4) (q, p, o, k, e).

3. Trichloracetonitril $Cl_3C \cdot CN$. Einmalige Destillation in der Kolonne. Kp. 84·6° bis 85·2° (Lit. Kp. 83° bis 84°). Pl. 118, m. F., $t = 14$; Pl. 119, o. F., $t = 9$; *Ugd* schwach, *Sp* stark, $n = 34$ (1).

$\Delta\nu = 163$ (12sb) (k, i, $\pm e$, c, $+b$, $+a$); 265 (5) (k, i, $\pm e$, c); 316 (2) (k, $\pm e$, c); 485 (6b) (k, i, g, $\pm f$, $\pm e$, c); 792 (3sb) (k, i, f, e, c); 1026 ($^1/_2$) (k, e); 2250 (6b) (k, i, e).

4. Chloracetylchlorid $ClH_2C \cdot CO \cdot Cl$. Einmalige Destillation bei herrschendem Druck. Bisherige Beobachtungen: Dadieu-Kohlrausch (S.R.E., S. 318). Kp. 104·7° bis 105·2° (Lit. Kp. etwa 105°). Pl. 126, m. F., $t = 24$; Pl. 127, o. F., $t = 14$; *Ugd* schwach; *Sp* stark, $n = 34$ (1).

$\Delta\nu = 304$ (10) (k, i, f, $\pm e$); 452 (10b) (k, i, $\pm e$, c); 562 (1) (e); 719 (3b) (k, e); 784 (10) (k, i, $\pm e$, c); 899 (00) (k, e)?; 970 ($^1/_2$) (e); 1179 (1) (k, e); 1287 (0) (k, e); 1400 (2) (k, e); 1806 (2) (e); 2950 (10) (q, k, i, e); 2997 ($^1/_2$) (k, e).

5. Dichloracetylchlorid $Cl_2HC \cdot CO \cdot Cl$. Einmalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp. 117·9° bis 118·4° (Lit. Kp. 117° bis 118°). Pl. 135, m. F., $t = 24$; Pl. 136, o. F., $t = 14$; Pl. 137, o. F., $t = 6$; *Ugd* im ersten und dritten Fall mittel, im zweiten stark; *Sp* stark, $n = 44$ (1).

$\Delta\nu = 180$ (3) ($\pm e$, c); 239 (2) (k, e); 265 (3) (k, $\pm e$); 337 (8) (k, i, $+f$, $\pm e$, c); 409 (3) (k, e, c); 460 (4) (k, i, $\pm e$, c); 488 (3) (k, e); 504 (2) (k, e); 580 (3sb) (k, e, c); 757 (6) (k, i, e); 805 (2) (k, i, e); 1203 (0) (k, e); 1265 (00) (k, e); 1777 (1b) (e); 1803 (1b) (e); 2993 ($^1/_2$) (q, e); 3005 (2b) (k).

6. Trichloracetylchlorid $Cl_3C \cdot CO \cdot Cl$. Einmalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp. 116·3° bis 118·5° (Lit. Kp. 118°). Pl. 129, m. F., $t = 24$; Pl. 130, o. F., $t = 14$; *Ugd* im ersten Fall schwach, im zweiten mittel; *Sp* mittel, $n = 43$.

$\Delta\nu = 177$ (8) ($\pm e$, c); 244 (6) (k, e, c); 279 (8) (k, i, $+f$, $\pm e$); 337 ($^1/_2$) (k, e); 365 (8) ($\pm e$, c); 429 (8) (k, i, $\pm e$, c); 489 ($^1/_2$) (k, e); 515 (12) (k, i, f, $\pm e$, c); 574 (0) (e); 623 ($^1/_2$) (k, e, c); 741 ($^1/_2$b) (k, e); 804 (2b) (k, e); 855 (2b) (k, e); 1025 (1) (k, e); 1806 (2) (f, e).

7. Dichloracetaldehyd $Cl_2HC \cdot CO \cdot H$. Einmalige Destillation in der Kolonne. Kp. 88·4° bis 89·6° (Lit. Kp. 88° bis 90°). Pl. 122, m. F., $t = 24$; Pl. 123, o. F., $t = 14$; *Ugd* schwach; *Sp* schwach, $n = 32$.

$\Delta\nu = 179$ ($^1/_2$) (e, c); 275 (3sb) (k, e); 327 (2) (i, $\pm e$, c); 442 (2) (k, $\pm e$, c); 640 (1) (k, e, c); 725 (1) (k, e); 785 (2sb) (k, e); 930 (0) (k, e); 1208 ($^1/_2$) (k, e)?; 1369 (00) (k, e); 1480 (00) (k, e)?; 1745 (1b) (e); 2863 ($^1/_2$) (k); 3002 (2sb) (q, k, e).

8. Chloral $Cl_3C \cdot CO \cdot H$. Einmalige Destillation in der Kolonne. Bisherige Beobachtung: Petrikaln-Hochberg, Dadieu-Kohlrausch (S.R.E., S. 315), Partharasathy[1]). Kp. 96·5° bis 96·9° (Lit. Kp. 97°). Pl. 114, m. F., $t = 18$; Pl. 115, o. F., $t = 11$; *Ugd* im ersten Fall keiner, im zweiten schwach; *Sp* stark, $n = 48$ (1).

[1]) Partharasathy, S., Philos. Mag. **17** (1934) 471.

$\Delta\nu = 208$ (2) ($\pm e$, c); 248 (3) (k, e, c); 271 (3) (k, $\pm e$); 315 (3) (k, i, $\pm e$, c); 445 (10) (k, i, g, $\pm f$, $\pm e$, $\pm c$); 618 (4) (k, i, f, $\pm e$, c); 734 (3b) (k, $\pm e$, c); 854 (2b) (k, e, c); 926 (0) (k, e); 992 ($^1/_2$) (k, e); 1029 (1) (k, e); 1357 (1) (k, e); 1765 (3) (e); 2868 (3b) (k, i).

9. Chloraceton $ClH_2C \cdot CO \cdot CH_3$. Einmalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp. 119·3° (Lit. Kp. 119°). Pl. 124, m. F., $t = 20$; Pl. 125, o. F., $t = 5$; *Ugd* im ersten Fall schwach, im zweiten sehr stark; *Sp* schwach, $n = 26$.

$\Delta\nu = 181$ (00) (e); 223 ($^1/_2$) (i, $\pm e$); 364 (2) ($\pm e$, c); 427 ($^1/_2$) (k, e, c); 573 (3) ($\pm e$); 730 (2) (k, e); 766 (2) (k, e, c); 977 (1) (k, e); 1400 (1) (k, e); 1725 ($^1/_2$sb) (e); 2930 (3b) (q, p, o, e).

Bemerkung: Nach 20 Stunden Belichtung mit Filter war die Substanz noch ganz farblos. Erst nach weiteren 5 Stunden Exposition ohne Filter färbte sich die Substanz gelb.

10. α,α-Dichloraceton $Cl_2HC \cdot CO \cdot CH_3$. Zweimalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp. 119·8° bis 120° (Lit. Kp. 120°). Pl. 131, 132, 133, alle m. F., $t = 24$; *Ugd* stark, *Sp* sehr schwach, $n = 13$.

$\Delta\nu = 223$ (0) (e); 280 ($^1/_2$) ($\pm e$); 367 (1) ($\pm e$); 426 (1b) ($\pm e$); 569 ($^1/_2$) (e); 706 ($^1/_2$) (e); 968 ($^1/_2$) (e); 1402 (0) (e); 1743 ($^1/_2$) (e); 2929 ($^1/_2$) (e).

Bemerkung: Die Substanz färbte sich schon vor der Belichtung hellgelb. Nach 24 Stunden Exposition mit Filter trat Vertiefung der Farbe ein.

Die Normalschwingungen des Schwefelhexafluorids.

Von

A. Eucken und H. Ahrens.

(Teilweise unter Mitwirkung von E. Bartholomé und L. Bewilogua.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 6. 34.)

Fünf von den insgesamt vorhandenen sechs Normalschwingungen des SF_6, die teils als Raman-Linien, teils als Ultrarotbanden optisch aktiv sind, werden durch entsprechende spektroskopische Messungen festgelegt. Die letzte, sowohl im Raman- wie im Ultrarotspektrum inaktive Schwingung ergibt sich dann aus dem Temperaturverlauf der Molwärme. Die im Ultrarotspektrum auftretenden überzähligen Banden können in guter Übereinstimmung mit den für ein Oktaedermolekül gültigen Auswahlregeln als Kombinationsschwingungen gedeutet werden.

Die Kenntnis der sogenannten Normalschwingungen[1]) der Molekeln ist in doppelter Hinsicht von Bedeutung. Einmal vom rein spektroskopischen Gesichtspunkt zum Verständnis des Zustandekommens der langwelligen Molekülspektren (Raman- und Ultrarotspektrum), des weiteren aber speziell für den Chemiker und Physikochemiker wegen der Möglichkeit, aus den Normalschwingungen Rückschlüsse auf die intramolekularen Kräfte zu ziehen. Seit Entdeckung des Raman-Effektes, der für eine einigermassen vollständige Ermittelung der Normalschwingungen durchaus unentbehrlich ist, hat sich nun die Literatur über Normalschwingungen stark vermehrt, wobei es freilich häufig ausserhalb des Zieles der einzelnen Arbeiten lag, die Gesamtheit der Normalschwingungen der ins Auge gefassten Molekeln zu erhalten, obgleich auf diese Weise meistens nur ein recht unvollständiger Einblick in das Kräftesystem der Molekeln möglich ist. Die Mehrzahl der bisherigen Untersuchungen beschäftigte sich mit kleineren Molekeln einfacher Struktur und mit den Kettenmolekeln der organischen Chemie, auch ist eine Anzahl sogenannter Tetraedermolekeln (CH_4, CCl_4 usw.) bereits gut erforscht worden. Dagegen

[1]) Betreffs einer exakten Definition dieses Begriffes, der zwar auf Daniel Bernoulli (1753) und J. L. Lagrange (Oeuvres 1, p. 520) zurückgeht, aber trotzdem in der heutigen Molekularphysik noch nicht völlig eingebürgert zu sein scheint, vgl. etwa E. Teller im Bande 9 II des Hand- und Jahrbuchs der chemischen Physik, Leipzig 1934. S. 90.

wurde bis vor kurzem nur eine (bereits nach Beginn der vorliegenden Arbeit) von O. Redlich, F. Kurz und P. Rosenfeld ausgeführte Untersuchung über Molekeln bzw. Ionen von oktaedrischer Gestalt vom Typ XY_6 veröffentlicht[1]), die sich indessen auf die Messung der Raman-Linien beschränkt[2]). Indessen haben wir gerade hier ein typisches Beispiel für einen Fall vor uns, welches zeigt, dass die Raman-Linien zur Beurteilung des gesamten Kräftesystems keineswegs ausreichen, und dass man durch diese allein unter Umständen sogar zu falschen Schlussfolgerungen hinsichtlich des Kräftesystems geführt werden kann.

Während Redlich, Kurz und Rosenfeld Ionen in gelöstem Zustande untersuchten, wählten wir gasförmiges bzw. flüssiges Schwefelhexafluorid als Versuchssubstanz, mit welcher sich infolge ihrer chemischen Trägheit gut experimentieren lässt. Dass diese Molekel tatsächlich die Gestalt eines regulären Oktaeders besitzt, ergibt sich aus Elektronenbeugungsversuchen, die kürzlich von Braune und Knoke ausgeführt wurden[3]).

Von den insgesamt 15 Normalschwingungen einer Molekel vom Typ des SF_6 ist wegen der hohen Symmetrie die Mehrzahl entartet, so dass insgesamt nur sechs verschiedene Frequenzen zu erwarten sind. Eine von diesen ist nicht entartet (ν_1), eine ist zweifach entartet (ν_2), vier sind dreifach entartet (ν_3 bis ν_6). Die Schwingungsbilder der angegebenen Frequenzen finden sich auf Fig. 1 wiedergegeben[4]). Im Raman-Spektrum treten von diesen Frequenzen drei auf (ν_1, ν_2, ν_3), im Ultrarotspektrum zwei (ν_5 und ν_6), soweit man die Grundschwingungen ins Auge fasst, dagegen ist die letzte Frequenz (ν_4) weder im Raman- noch im Ultrarotspektrum optisch aktiv[5]). Um auch diese Frequenz möglichst direkt zu erfassen, konnten wir uns nicht auf

---

[1]) Z. physik. Chem. (B) **19** (1932) 231. [2]) Unmittelbar nach Abschluss der vorliegenden Arbeit erschien noch eine Veröffentlichung von Don M. Yost, C. C. Steffens und S. T. Gross (J. chem. Physics **2** (1934) 311), in welcher Messungen des Raman-Effektes von SF_6, SeF_6 und TeF_6 mitgeteilt werden. [3]) Braune und Knoke, Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 297. [4]) Freilich gelangt man zu einem vollständigen Schwingungsbild der Frequenzen ν_5 und ν_6 nicht allein durch Symmetriebetrachtungen, vielmehr sind hierzu noch nähere Angaben über die Grösse der Frequenzen selbst bzw. die Kraftkonstanten erforderlich. Speziell im Falle des SF_6 ist bei der Frequenz ν_6 die schwache Bewegung der vier in gleicher Höhe wie das S-Atom liegenden F-Atome nicht, wie auf Fig. 1 angegeben, gleichsinnig mit der des S-Atoms, sondern entgegengesetzt. [5]) Vgl. hierzu Teller, E., loc. cit., S. 111f.

eine Untersuchung des RAMAN- und Ultrarotspektrums beschränken, sondern mussten ausserdem noch die Molwärme bzw. Schwingungswärme des SF_6-Dampfes bestimmen; mittels des Ausdruckes:

$$c_s = \varphi(\nu_1) + 2\varphi(\nu_2) + 3\varphi(\nu_3) + 3\varphi(\nu_4) + 3\varphi(\nu_5) + 3\varphi(\nu_6), \qquad (1)$$

in welchem $\varphi(\nu)$ eine Abkürzung für die PLANCK-EINSTEINsche Funktion darstellt, konnte dann die Ermittelung von ν_4, die dort als einzige Unbekannte auftritt, leicht durchgeführt werden.

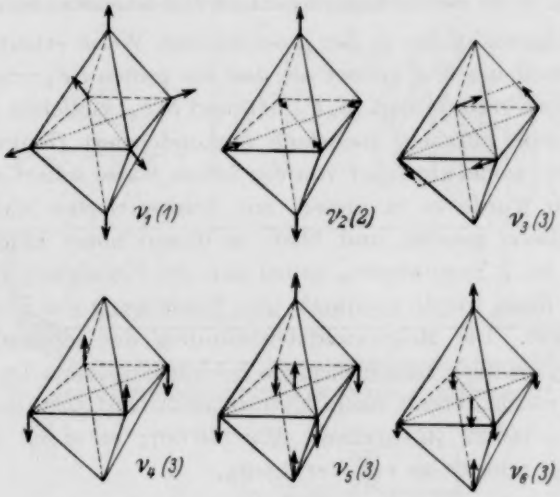


Fig. 1. Schwingungsbilder einer Oktaedermolekel.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung und Reinigung der Substanz.

Das zur Darstellung des SF_6 notwendige Fluor wurde nach RUFF durch Elektrolyse einer Schmelze von Kaliumbifluorid (KHF_2 „Kahlbaum") zwischen 220° und 270° C erhalten. Der gleichzeitig als Kathode dienende Behälter für die Schmelze und das die Kohleanode umgebende Diaphragma bestanden aus Magnesium.

Vor der Beschickung wurde die Substanz in üblicher Weise getrocknet; eine Füllung erforderte 1·5 kg Ausgangssubstanz. Die angelegte Spannung betrug bis zu 120 Volt. Nach längerem Elektrolysieren bei geringen Stromstärken (Wasserspuren in der Schmelze!) stieg die Stromstärke auf etwa 10 A, der Spannungsabfall über der Schmelze sank auf etwa 10 Volt, und die Fluorentwicklung setzte ein. Es erwies sich als günstig, dieselbe ohne Pause bis zur Erschöpfung der Schmelze durchzuführen. Das Fluor wurde durch gut verschraubte Kupferrohrleitungen zu einem Kupfergefäss mit reinem Natriumfluorid (um Fluorwasserstoff zurück-

zuhalten), weiter durch eine Staubfalle zum Reaktionsrohr geleitet. Dieses bestand aus Jenaer Glas und enthielt hintereinander zwei mit fein gepulvertem Schwefel (reinst krist. Kahlbaum) beschickte Reaktionsschiffchen aus keramischer Masse. Der Schwefel schmolz rasch durch die freiwerdende Reaktionswärme und reagierte ohne Heftigkeit; das entstehende Gas wurde in einem Ausfriergefäss aus Glas bei $-80°$ C (CO_2-Mischung) kondensiert; dann nach Beendigung der Entwicklung durch zwei mit konzentrierter Kalilauge beschickte Schraubenwaschflaschen und eine gleiche mit konzentrierter Schwefelsäure langsam in den Vorratskolben geleitet. In der ersten KOH-Waschflasche entstand unter schwacher Erwärmung eine dicke weisse Fällung, in der zweiten dagegen nur noch eine sehr schwache.

Das Molgewicht des in der geschilderten Weise erhaltenen Rohgases war noch um 3% kleiner als das des reinen SF_6; das Gas war also noch stark verunreinigt (S_2F_2, SO_2 und SiF_4, vielleicht auch CF_4). Das Gas wurde nunmehr mehrfach umkondensiert (Kühlung durch flüssige Luft), wobei zunächst von der festen Masse scharf abgepumpt wurde, dann wurde es in grosse, mit konzentrierter Kalilauge beschickte Ballons geleitet und blieb in diesen unter häufigem Umschütteln 1 bis 2 Tage stehen, wobei sich die Flüssigkeit noch merklich trübte; dann wurde nochmals (zur Entfernung der Feuchtigkeit) umkondensiert. Die Molgewichtsbestimmung des schliesslich erhaltenen Reingases nach Regnault, die bei verschiedenen Drucken vorgenommen wurde, ergab nach Extrapolation auf den idealen Gaszustand $M=146{\cdot}20$ (theoretisch $M=146{\cdot}06$); es stand im ganzen etwa ein Mol reines Gas zur Verfügung.

2. Raman-Linien.

Da das SF_6 bei Zimmertemperatur unter normalem Druck gasförmig ist, wurde zunächst eine für Raman-Aufnahmen von Gasen bis zu Drucken von 10 bis 30 Atm. verwendbare Apparatur aufgebaut. Obgleich dieselbe bei Gasen, deren Raman-Spektrum bereits bekannt ist, durchaus befriedigende Ergebnisse lieferte, konnte mit ihr beim SF_6 nur eine einzige Raman-Linie sicher bestimmt werden. Die Auffindung zweier weiterer Raman-Linien gelang dann erst durch einige Aufnahmen, bei denen flüssiges SF_6 unter erhöhtem Druck Verwendung fand.

a) Die Aufnahmeapparatur.

Einen Überblick über die von uns benutzte Gesamtapparatur bietet Fig. 2.

Zur Erzeugung des erforderlichen Überdruckes wurde eine passende Menge SF_6 aus den Vorratskolben a zunächst in die Stahlgefässe b hineinkondensiert und von hier aus in das Streurohr d verdampft. Als Streurohr wurde zuerst ein Quarz-

glasrohr von 5 cm innerem Durchmesser, 2 mm Wandstärke und etwa 90 cm Länge benutzt, das einen Überdruck von 15 Atm. aushielt und bei den eigentlichen Versuchen bis zu Drucken von 10 Atm. gefüllt wurde. Das etwas verengte Vorderende trug eine sauber aufgeschmolzene planparallele Platte g von 2·5 cm Durchmesser und 3 mm Dicke; das hintere Ende war leicht nach oben gebogen und verengte sich bis zur Stelle f, wo es an das kupferne zu den Stahlgefässen führende Verbindungsrohr angelötet war. Im Inneren des Rohres befand sich, 10 cm von der Frontscheibe entfernt, eine massive Messingblende h von 1 cm Weite, gehalten durch Sprengringe aus Messing. Dieselbe sowie das vor ihr gelegene Rohrende und das Schwanzende waren mit Spirituslack geschwärzt.

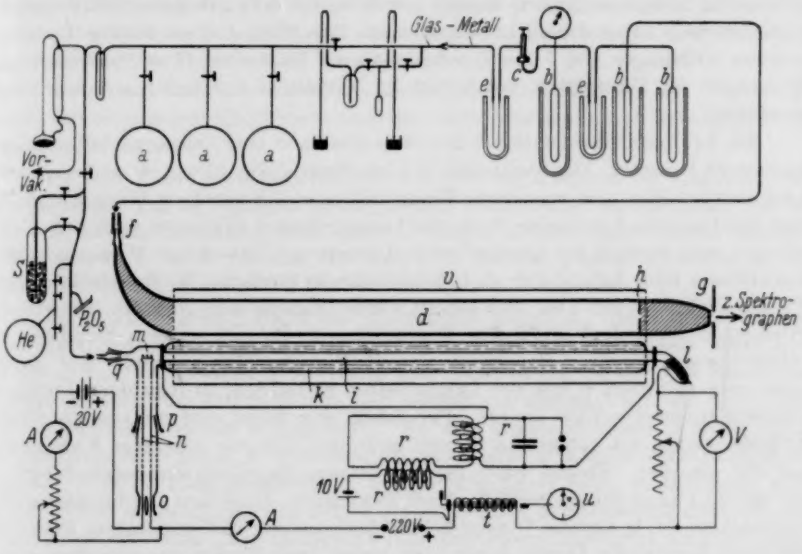


Fig. 2. Überblick über die Gesamtapparatur zur Messung der RAMAN-Linien des SF_6.

Zur Erreichung völliger optischer Reinheit passierte das Streulicht ein Rohr mit Blenden, deren letzte von 1 cm Durchmesser so weit von der Blende h im Streurohr entfernt war, dass bei sorgfältiger Justierung kein Licht von den Wänden des Streurohres in den Spektrographen gelangen konnte. Eine Quarzlinse von 15·5 cm Brennweite im Ultraviolett unmittelbar hinter der letzten Blende gab eine 3:5 linear verkleinerte Abbildung des Streubündels auf den Spektrographenspalt.

Später wurde ein zweites Streurohr aus Quarz benutzt, welches die Verwendung geringerer Gasmengen gestattete. Dasselbe hatte einen inneren Durchmesser von nur 1·5 cm bei 2 mm Wandstärke; die planparallele Frontplatte von 3 mm Dicke war mit besonderer Sorgfalt unter Vermeidung scharfer Ecken aufgesetzt. Die Länge des geraden Teils betrug nur 80 cm, dafür wurde keine Innenblende mehr benutzt, was wesentliche Vorteile bot; z. B. konnte das Streurohr gereinigt werden, ohne die Justierung des Blendensystems zu verändern. Um den durch Verminderung des streuenden Volumens (200 cm³ statt 2 Liter) bedingten Intensitätsverlust

einigermassen auszugleichen, ohne die Länge der Spektrallinien allzusehr zu vermindern, wurde unter weitgehender Ausnutzung des Öffnungsverhältnisses des Spektrographen mit einer plankonvex-zylindrischen Quarzlinse von 4 cm Brennweite im Ultraviolett auf den Spalt verkleinert im Verhältnis 1:6 linear abgebildet, so dass die volle Höhe des ausgeblendeten Streulichtes (3 mm) erhalten blieb.

Um den RAMAN-Effekt an flüssigem SF_6 zu erhalten, wurde ein kleines Streurohr aus Quarz von 15 cm Länge im geraden Teil, 8 mm lichter Weite und 2 mm Wandstärke und mit 3 mm dicker sorgfältig verschmolzener planparalleler Platte benutzt. Dieses wurde nicht unmittelbar an die Stahlbomben b angeschlossen, vielmehr wurde die erforderliche SF_6-Menge durch Abkühlen mittels flüssiger Luft in dasselbe hineinkondensiert, danach wurde es bei dem gebogenen Schwanzende abgeschmolzen. Das Streulicht wurde nach Durchlaufen eines kurzen Blendenansatzes (Öffnungen von 7 mm Durchmesser) mit Hilfe einer Linse von etwa 5 cm Brennweite im Ultraviolett verkleinert im Verhältnis 1:3 linear auf den Spalt abgebildet.

Als Lichtquelle diente bei den Gasaufnahmen eine Quarzquecksilberlampe besonderer Bauart[1]). Der leuchtende Teil (ein Rohr i [Fig. 2] von 80 cm Länge und 2 cm Durchmesser) war von einem Wasserkühlmantel k von 1 cm Weite umgeben. Das Anodengefäss l am einen Ende des Leuchtrohres i, das etwas nach unten abgebogen war, enthielt das Quecksilber und wurde mit fliessendem Wasser gekühlt. Am anderen Ende befand sich als Glühkathode ein thorierter Wolframdraht m von 0·3 mm Dicke, der mit 7 bis 10 A geheizt wurde (Hausbatterie 20 Volt). Die Stromzuleitungen bestanden aus dicken Eisenstäben n, die mit weissem Siegellack in entsprechende Mäntel o eingekittet waren. Die Durchführungsstelle war durch einen grossen Schliff p mit der Lampe selbst verbunden, so dass der Glühfaden jederzeit erneuert werden konnte. Der Schliff war 20 cm entfernt von der Glühkathode, wurde mit gutem Vakuumfett gedichtet und war von einer Kühlspirale aus Blei umgeben. Ebenso wurde der mit weissem Siegellack eingesetzte Schliff q, der zur Hg-Pumpe führte, gekühlt. Nach Evakuieren, Ausglühen und Formieren der Glühkathode (d. h. kurzem Glühen bei Höchstbelastung und angelegtem Feld von 220 Volt) konnte die Lampe durch eine kleine Tesla-Hochspannungsanlage r gezündet werden, wobei sich Zugabe von etwas reinem Helium als sehr vorteilhaft erwies. Es zeigte sich, dass der Heliumzusatz von grossem Einfluss auf die Lichtstärke war, jedoch nur durch Verstärkung der Hg-Linien, während keinerlei Heliumlinien auftraten. Die Lampe wurde deshalb später grundsätzlich bei Füllung mit wenigen Zehntel Millimetern Hg Helium gebrannt, das öfters zu erneuern war. Dabei wurde der Hahn zur Hg-Pumpe geschlossen und der nach einem in flüssiger Luft gekühlten Absorptionskohlegefäss s geöffnet, um Fettdämpfe und dergleichen zu entfernen. Auf die geschilderte Weise stieg die Lichtstärke um etwa das 20fache (geschätzt aus dem Streuvermögen der Resonanzlinie 2537 für die CO_2-RAMAN-Linien). Im stationären Zustand betrug der Strom im Hauptkreis 2·5 A bei 70 Volt Spannungsabfall über der Lampe. Bemerkenswert ist der relativ geringe Wattverbrauch dieser Lichtquelle (150 bis 200 Watt im Heizkreis und

[1]) Dieselbe wurde von der I. G. Farbenindustrie, Werk Oppau, durch freundliche Vermittelung von Herrn Dr. W. FRANKENBURGER zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen möchten.

550 Watt im Hauptkreis), der kaum grösser ist als der eines üblichen (kurzen) *Hg*-Brenners. Um einen Dauerbetrieb auch ohne ständige Überwachung zu gewährleisten, bewirkte ein im Hauptstromkreis als Relais angeordneter Elektromagnet *t* sofortiges Ansprechen der Tesla-Zündanlage *r*, wenn der Bogen erlosch; ferner konnte durch eine Relaisuhr *u* der Zeitpunkt des Löschens festgestellt werden, falls die automatische Wiederzündung nicht eingeschaltet war.

Zur Kontrolle wurde das Spektrum dieser Lampe unter verschiedenen Bedingungen direkt aufgenommen. Es zeigt in seinem langwelligen Teil bis zu etwa 2800 Å hinab Banden verschiedenster Art, die auch bei heliumfreiem Brennen erscheinen. Das Sichtbare ist durch die Glühkathode stark überstrahlt. Der kurzwellige Teil ist jedoch vollständig frei von Fremdbanden, besonders in der Umgebung der Resonanzlinie 2537, die ausserordentlich stark ist und an erster Stelle zur Erzielung der RAMAN-Linie benutzt wurde.

Lampe und Streurohr waren von einem polierten Reflektor *v* aus Aluminiumblech von elliptischem Querschnitt umgeben; dabei waren alle drei Teile unabhängig voneinander montiert.

Bei den Flüssigkeitsaufnahmen wurde ein kleiner *Hg*-Brenner von 12 cm Länge und mit kühlerartig erweiterter Anodenseite verwandt, der ein besonders starkes Primärspektrum aufwies. Durch leichtes Anheben des Anodenendes konnte er auch während der Aufnahme bequem gezündet werden, da die anderen Teile völlig unberührt blieben.

Als Spektrograph stand das HILGERsche Modell E_3 (mit Quarzoptik) zur Verfügung (Öffnungsverhältnis $f/12$). Zu jeder Streuaufnahme wurde unter Vermeidung von Veränderungen an Platte und Kassette ein teilweise überdeckendes Eisenbogenspektrum aufgenommen. Der Eisenbogen war nach den aus der Literatur bekannten Angaben angefertigt[1]). Zu den Probeaufnahmen wurden Agfaphototechnische Platten *B* verwandt; zu den Hauptaufnahmen Agfa-Extrarapidplatten *V* 6516, nicht sensibilisiert, auf extra dünnem Glas, aushilfsweise auch Ilford-Press-Orthoplatten. Auf Grund der ermittelten Schwärzungskurven wurden die Platten mit Hilfe einer Lichtquelle reproduzierbarer Intensität bis knapp über die Reizschwelle vorbelichtet; entwickelt wurde in frischem Agfa-Rodinal 1:20 bis zum eben beginnenden schwachen Schleier (etwa 3 Minuten).

Zur Erprobung der Apparatur wurden zunächst einige Aufnahmen mit gasförmigem CO_2 gemacht. Das erste Streurohr lieferte bei Füllung auf 11 atü nach halbstündiger Belichtungszeit Aufnahmen mit deutlich wahrnehmbaren RAMAN-Linien; Aufnahmen von 18 Stunden zeigten auch die schwachen Trabanten. Bei dem zweiten Streurohr waren die Trabanten schon nach 13 Stunden sehr deutlich. Auch eine Probefüllung mit Methan lieferte eine sehr gute Aufnahme. Bei den SF_6-Messungen wurde die Belichtungszeit bis zu 20 Stunden ausgedehnt. Bei den Flüssigkeitsaufnahmen wurde teilweise länger belichtet (bis zu 70 Stunden), da besonders auf sehr schwache Linien geprüft werden sollte; auf diese Weise wurde erreicht, dass auch *Hg* 3125·6 und die unaufgelöste Doppellinie *Hg* 3131·6 bis 3131·8 als erregende Linien auftreten. Diese Linien liegen noch in einem Gebiet des Spektrums, das nur sehr schwachen kontinuierlichen Untergrund aufweist.

[1]) Vgl. WIEN-HARMS, Handb. d. Exper.-Physik Bd. 21, S. 173.

Störend war bei den Aufnahmen von gasförmigem SF_6 nach längerer starker Belichtung das Auftreten eines grauen Niederschlages an der Rohrwand, der offenbar von der Anwesenheit geringfügiger leicht zersetzlicher Verunreinigungen herrührte; die Streurohre mussten daher wiederholt gereinigt bzw. mit Flussäure ausgeätzt werden. Das Umhüllen der *Hg*-Lampe mit einer Cellophanschicht schien die Zersetzung etwas zu vermindern, ohne das Licht bei 2500 Å merklich zu schwächen.

b) Ergebnisse.

Die Ausmessung der Platten erfolgte mit Hilfe einer zu diesem Zwecke umgebauten Präzisionskalibriermaschine, die bei völlig ausreichender Genauigkeit (mittlerer Fehler $\pm {}^{5}/_{1000}$ mm entsprechend 0·8 cm^{-1}) gute Dienste leistete. Als Bezugsmarken dienten möglichst viele dicht benachbarte Linien des Eisenbogens, deren Wellenlängen aus der Hilgerschen Tafel entnommen wurden; die auf graphischem Wege erhaltenen λ-Werte wurden mit Hilfe der Kayserschen Reziprokentafel aufs Vakuum und gleichzeitig in Wellenzahlen umgerechnet.

Zum Vergleich seien die für die beiden starken CO_2-Raman-Linien erhaltenen Ergebnisse angeführt: $\Delta\nu = 1286{\cdot}6$ und $1387{\cdot}4$ cm^{-1} (Mittel von zwei Aufnahmen). Nach Rasetti gilt $\Delta\nu = 1285{\cdot}1$ und $1387{\cdot}7$ cm^{-1}. (Andere Autoren erhielten um etwa 1 cm^{-1} höhere Werte.)

Tabelle 1 enthält eine Übersicht der Ergebnisse, die an den bestgelungenen SF_6-Aufnahmen erhalten wurden. Die Stärke der Streulinien wurde grob geschätzt. Die Linien der Stärke 1 waren auf den Aufnahmen noch gerade erkennbar; ihre Lage liess sich daher nur auf einige cm^{-1} festlegen.

Tabelle 1.

Platte Nr.	Zustand	Druck atü	Erregerlinie	$\Delta\nu$ cm^{-1}	Zahl der Messgn.	Stärke
1	gasförmig	16	2537	774·6	2	10
2	„	16	2537	775·5	3	10
3	„	16	2537	775·5	3	10
4	„	16	2537	774·6	3	10
5	flüssig	17	2537	775·3	3	10
6	„	17	2537	774·5	3	10
6	„	17	3125·6	645	1	1
6	„	17	3131·7	etwa 640	1	1
6	„	17	3125·6	524	1	1
6	„	17	3131·7	527	1	1

In befriedigender Übereinstimmung mit den Angaben der Tabelle fanden Yost, Steffens und Gross[1]) bei SF_6 für die drei Raman-

[1]) Yost, Steffens und Gross, loc. cit.

Frequenzen folgende Werte: 772·4 bis 776, 642, 522 cm^{-1} (letztere beiden Frequenzen waren ebenfalls nur bei den mit flüssigem SF_6 angestellten Aufnahmen erkennbar).

Dass die schwache RAMAN-Frequenz bei 645 cm^{-1} nicht bei Erregung mit der Resonanzlinie 2537 gefunden wurde, beruht auf einem Zufall, indem sie in die unmittelbare Nähe der schwachen *Hg*-Linie $\lambda = 2579$ Å fällt. Zur näheren Untersuchung dieser Stelle wurden einige Photometerkurven mit dem grossen Instrument nach KOCH-GOOS (Übersetzungsverhältnis 1:40) hergestellt. Dabei ergab sich, dass die RAMAN-Linie $\Delta\nu = 645$ cm^{-1} in der Tat um so deutlicher wahrnehmbar ist, je stärker die Haupt-RAMAN-Frequenz hervortritt; sie scheint im langwelligen Ausläufer von *Hg* 2579 Å zu liegen, so dass der genaue Wert eher etwas höher als der angegebene sein dürfte.

Merkwürdigerweise fällt auch die von der Resonanzlinie herrührende Streulinie der RAMAN-Frequenz 525 sehr nahe mit einer *Hg*-Linie (2572) zusammen, woraus es sich erklärt, dass sie hier nicht unmittelbar aufgefunden werden konnte, während die Photometerkurve ebenfalls deutliche Anzeichen für ihr Vorhandensein gab.

3. Messungen des ultraroten Spektrums.

(Gemeinsam mit E. BARTHOLOMÉ.)

Die zur Messung des ultraroten Spektrums benutzte Apparatur war im wesentlichen die bei BARTHOLOMÉ[1]) beschriebene mit Ausnahme des Absorptionsrohres, das in einfacher Ausführung aus Glas hergestellt war und die polierten Kristallfenster mit Picein aufgekittet trug. Letztere konnten dauernd schwach geheizt werden. Das Gas wurde je nach seiner Durchlässigkeit in dem betreffenden Spektralgebiet unter verschiedenen Drucken zwischen 0·1 und 1 Atm. verwendet. Jeder Messpunkt erforderte fünf Ablesungen; die erste und letzte ergab durch Mittelung den Nullwert bei geschlossener Lichtklappe, die zweite und vierte den Ausschlag bei geöffneter Lichtklappe mit, die dritte den ohne Zwischenschaltung des Absorptionsrohres. Sämtliche Gebiete des Spektrums wurden mehrfach durchgemessen. Die verwendete spektrale Spaltbreite richtete sich nach der zur Verfügung stehenden Intensität der Lichtquelle und der Stärke der jeweiligen Absorption. Im Gebiete von 5 bis 25 μ wurde mit *KBr*-Optik gearbeitet, zwischen 5 und 14 μ ausserdem mit Steinsalzoptik; schliesslich wurden die Banden zwischen 5 und 9 μ noch mit Flussspatoptik[2]) untersucht.

[1]) BARTHOLOMÉ, E., Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 131. Z. Elektrochem. **40** (1934) 529. [2]) Herrn Prof. R. W. POHL sind wir für die liebenswürdige Überlassung der sehr wertvollen Flussspat- und *KBr*-Prismen zu grösstem Dank verpflichtet.

Die Verwendung des sehr lichtstarken *KBr*-Prismas (Höhe 6 cm, Kantenlänge 8 cm) machte es möglich, ohne grössere Schwierigkeiten bis etwa 25 μ zu messen. Die Dispersionskurve von *KBr* ist von GUNDELACH[1]) und KORTH[2]) ausgemessen worden. Die Durchlässigkeit von *KBr* nimmt zwar erst bei ungefähr 28 μ stärker ab, doch machte sich in dem Gebiet von 25 bis 28 μ die atmosphärische Wasserdampfabsorption sehr stark bemerkbar. Deshalb wurden in diesem Gebiete keine Messungen mehr ausgeführt, zumal hier keine wichtigen Banden mehr zu erwarten waren.

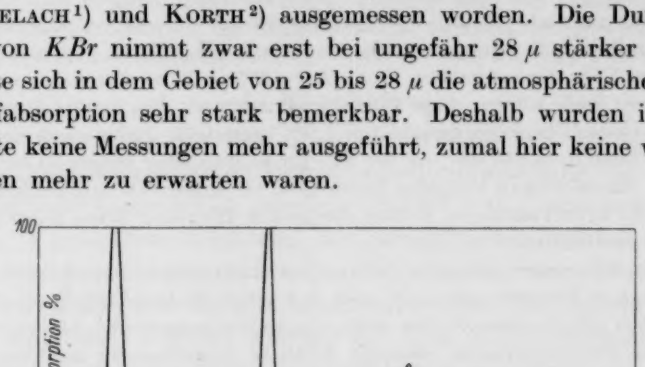


Fig. 3. Ultrarotspektrum des SF_6.

In Fig. 3 sind die gemessenen Banden zusammengestellt[3]). Die Ordinaten veranschaulichen die relativen Intensitäten derselben. Diese Angaben sind naturgemäss sehr unsicher. Es ist an sich schon schwierig, bei Banden, die mit dem gleichen Prisma, aber unter verschiedenen Drucken ausgemessen wurden, einigermassen zuverlässige Aussagen über die relativen Intensitäten zu machen, da das BEERsche Gesetz keinesfalls mehr gilt. Vor allem wenn die zu vergleichenden Banden weiter auseinanderliegen, also unter merklich verschiedener Dispersion aufgenommen wurden, muss man mit der Schätzung der Intensität sehr vorsichtig sein. Man kann zwar nach der Dispersionskurve aus der gemessenen Breite in μ die Bandenbreite in cm^{-1} um-

[1]) GUNDELACH, E., Z. Physik **66** (1930) 775. [2]) KORTH, K., Z. Physik 84 (1933) 677. [3]) Genauere (numerische) Angaben über die beobachteten Frequenzen finden sich in Tabelle 3.

rechnen; die Verschiedenheit der Dispersion beeinflusst aber auch in unkontrollierbarer Weise die Abweichungen vom BEERschen Gesetz. Man kann allgemein sagen, dass eine Bande um so schwächer erscheint, je kleiner die Dispersion ist. Je grösser nämlich die spektrale Spaltbreite ist, desto grösser ist die Inhomogenität des Absorptionskoeffizienten K_ν, die ja für die Abweichung vom BEERschen Gesetz verantwortlich ist[1]), und um so grössere Spektralgebiete fallen auf den Empfänger, in denen K_ν Null ist. Dadurch wird somit die scheinbare Absorption herabgesetzt. Misst man nun ein Spektrum mit verschiedenen Prismen aus, deren Dispersion um Zehnerpotenzen verschieden ist, so wird der Einfluss dieses Effektes besonders gross. Wir hoffen aber durch sorgfältige Berücksichtigung dieser Tatsache wenigstens die richtige Grössenordnung der relativen Intensitäten erhalten zu haben.

Dieser Dispersionseffekt erklärt auch, dass bei den Messungen mit dem *KBr*-Prisma eine Reihe von Differenztönen noch ziemlich stark erhalten werden konnten, während die entsprechenden Summationstöne, die in Spektralgebieten liegen, wo auch die Dispersion des Flussspates sehr viel kleiner ist als die des *KBr*, erheblich schwächer oder überhaupt nicht erschienen.

Unterhalb von 5 μ wurde mit der erreichbaren Schichtdicke (10 cm Rohrlänge, 1 Atm.) keine stärkere Absorption mehr gefunden. Das besagt aber nicht, dass in diesem Gebiet nicht Banden etwa von der Stärke der Bande 1282 cm^{-1} liegen. Die geringere Dispersion lässt hier eben die schwächeren Banden nicht mehr zuverlässig hervortreten.

4. Messung der Molwärme c_p.

(Gemeinsam mit L. BEWILOGUA.)

Die Messung von c_p erfolgte nach der Methode von LUMMER und PRINGSHEIM mit der hierzu im Institut vorhandenen Apparatur[2]).

Die tiefen Temperaturen wurden durch Kohlensäure-Alkohollösungen im gut gerührten Thermostaten erzielt, die höchste mit elektrisch geheiztem Wasserbad; das zur Temperaturmessung dienende Platin-Widerstandsthermometer war bei 0°, 100° und der Temperatur der flüssigen Luft (gegen ein Sauerstoff-Dampfdruckthermometer) geeicht. Kontrollpunkte gegenüber einem Ammoniak-Dampfdruckthermometer zeigten genügende Übereinstimmung:

[1]) BARTHOLOMÉ, E., Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 131. [2]) Siehe EUCKEN und PARTS, Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 184; dort weitere Literatur.

NH_3-Thermometer	°C:	−45·8;	−57·0.
Pt-Widerstandsthermometer	°C:	−45·78;	−57·03.

Zur Vermeidung von Gasverlusten wurde aus dem etwa 2 Liter fassenden Versuchsgefäss in eine künstliche Atmosphäre von 7 Liter Inhalt expandiert[1]). Der gewünschte Überdruck im Messgefäss war vorher durch Umkondensieren eingestellt. Die Temperatur wurde in der üblichen Weise photographisch registriert unter Anwendung einer Kompensations-Brückenschaltung[2]). Gesamtdruck p und Überdruck wurden mit Hilfe eines guten Kathetometers an Hg-Manometern abgelesen. Bei jeder Temperatur wurden mit verschiedenen Überdrucken je einige Messpunkte genommen; ferner wurden durchweg Bezugsmessungen mit trockener CO_2-freier Luft ausgeführt, so dass der Temperaturkoeffizient des Messdrahtes nicht numerisch in die Rechnung einging, wenn die Temperaturen bei Haupt- und Bezugsmessungen genau übereinstimmten (andernfalls wurde interpoliert).

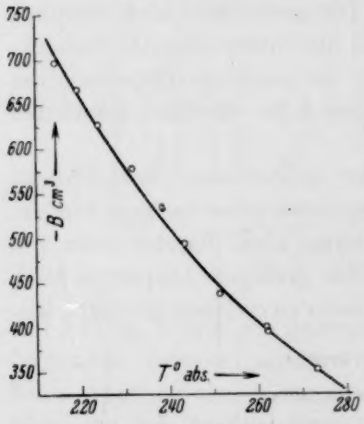


Fig. 4. Virialkoeffizient B des SF_6.

Um nun die unmittelbaren Messergebnisse (c'_p) auf die Molwärme beim Druck Null (c_{p_0}) mittels der Formel

$$c_{p_0} = c'_p + \left[0{\cdot}503\, c'_p - (n+1)\right] \frac{B\, n\, 0{\cdot}0242}{T} \text{ cal}$$

umrechnen zu können, wenn für den zweiten Virialkoeffizienten der CALLENDARsche Ausdruck

$$B = -\frac{a'}{T^n} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

verwandt wird, mussten der Koeffizient a' und der Exponent n empirisch er-

[1]) Freilich brachte dieses Verfahren den Nachteil mit sich, dass der Enddruck unmittelbar nach der Expansion (während sich die Temperatur im Inneren des Messgefässes eine kurze Zeit nahezu konstant hält) nicht so scharf definiert war wie bei einem Ausströmen in die freie Atmosphäre; infolgedessen wurde bei diesen Messungen nur eine Genauigkeit von 1 bis 2% erreicht, während die Methode sonst normalerweise auf etwa 0·5% genau arbeitet. Bei EUCKEN und MÜCKE (Z. physik. Chem. (B) 18 (1932) 167), die gleichfalls in eine künstliche Atmosphäre expandierten, lagen die Verhältnisse insofern günstiger als hier, indem dort das Verhältnis des Puffervolumens zu dem Volumen des Messgefässes viel grösser war; überdies konnte dort der Druck fast unmittelbar nach der Expansion durch eine besondere Anordnung direkt ermittelt werden. [2]) Dieselbe ist abgebildet bei EUCKEN und MÜCKE, loc. cit.

mittelt werden. Dies geschah durch eine Anzahl von Präzisionsdichtemessungen, die mittels der von EUCKEN und BARTELS[1]) beschriebenen Apparatur zwischen 214° und 273° abs. ausgeführt wurden[2]) und deren Ergebnis auf Fig. 4 graphisch dargestellt ist. Es ergaben sich auf diese Weise $a' = 4{\cdot}05 \cdot 10^3$, $n = 2{\cdot}9$.

Die Resultate unserer c'_p- bzw. c_{p_0}-Messungen sind in nachfolgender Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Ergebnisse für die Molwärmen des gasförmigen SF_6 (cal/Mol).

$T°$ abs.	Zahl der Einzelmessungen	c'_p	c'_p (Mittel)	c_{p_0} beob.	c_{p_0}[3]) ber.
210·3	4	16·70—16·74	16·73	17·83	17·15
212·85	3	16·62—16·83	16·73	17·80	17·33
228·3	4	17·90—17·99	17·94	18·86	18·53
229·0	3	18·03—18·13	18·07	19·00	18·57
250·76	2	19·34—19·43	19·38	20·12	20·12
251·5	6	19·52—19·62	19·57	20·30	20·16
271·3	4	20·71—20·88	20·76	21·37	21·50
271·7	2	20·93	20·93	21·53	21·52
284·5	3	21·46—21·56	21·52	22·05	22·29
284·7	3	21·59—21·66	21·62	22·15	22·30
337·5	5	24·30—24·62	24·47	24·81	25·10

Ergebnisse und Schlussfolgerungen.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass von den drei beobachteten RAMAN-Linien die weitaus stärkste (775 cm^{-1}) der einfachen totalsymmetrischen Normalschwingung ν_1 entspricht. Von den beiden schwachen Frequenzen dürfte die grössere (645 cm^{-1}) mit ν_2, die kleinere (525 cm^{-1}) mit ν_3 zu identifizieren sein, da man erwarten muss, dass ν_1 und ν_2 sich nur um einen mässigen Betrag voneinander unterscheiden.

[1]) EUCKEN und BARTELS, Z. physik. Chem. **98** (1921) 70. [2]) Da diese Methode nur die Temperaturabhängigkeit von B liefert, mussten noch einige genaue Dichtebestimmungen mittels der REGNAULTschen Methode bei 0° C ausgeführt werden, die zu $B_0 = -352{\cdot}5$ cm³/Mol führten. Übrigens entspricht dieser Wert einem scheinbaren Molgewicht von 148·6, während W. KLEMM und P. HENKEL (Z. anorg. allg. Chem. **207** (1932) 73) sowie SCHUMB und LEE GAMBLE (J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 4308) merklich niedrigere Werte (147·3 und 147·7) fanden, die offenbar durch eine unvollständige Reinheit ihres SF_6-Präparates zu erklären sind. [3]) Näheres vgl. S. 310.

Aus dem Ultrarotspektrum heben sich zwei Linien (617 und 965) durch ihre hohe Intensität so sehr hervor, dass auch hier keine Unsicherheit betreffs der Zuordnung bestehen kann, und zwar hat man die grössere Frequenz als die Normalschwingung ν_6, die kleinere als ν_5 anzusprechen. Unter Verwendung der Formel (1) ergibt sich dann aus den zwischen 251° und 285° beobachteten c_{p_0}-Werten ($c_{p_0} = 4\,R + c_s$), wo die Ergebnisse wahrscheinlich am genauesten sind, für die letzte (optisch inaktive) Normalschwingung $\nu_4 = 363\ \mathrm{cm}^{-1}$. Die mit diesen ν-Werten für das gesamte Temperaturbereich rückwärts berechneten c_{p_0}-Werte sind bereits in der letzten Spalte der Tabelle 2 verzeichnet. Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung entspricht im allgemeinen der oben (S. 308, Fussnote 1) angegebenen Fehlergrenze. Nur bei den beiden tiefsten Temperaturen tritt eine grössere Abweichung auf, die nicht befriedigend erklärt werden kann[1]).

Zur Festigung und Kontrolle des gewonnenen Ergebnisses war es nunmehr wichtig zu prüfen, ob und wie weit die übrigen im Ultrarot beobachteten Frequenzen als Kombinationsschwingungen mit den angegebenen ν-Werten der Normalschwingungen sich im Einklang befinden. Zu diesem Zwecke bedurfte es vor allem einer Kenntnis der Bedingungen (Auswahlregeln), die für eine ultrarote Aktivität der an sich möglichen Kombinationsschwingungen gelten. Herr E. Teller hatte die Freundlichkeit, uns über diesen Punkt nähere Angaben mitzuteilen. Zulässig im Ultrarotspektrum sind sämtliche Kombinationsschwingungen, bei denen $n_4 + n_5 + n_6$ ungerade ist, wenn n_x die Quantenzahl der betreffenden Normalschwingung bedeutet. Daher kann unter anderem jede ultrarote Grundfrequenz sowie ν_4 mit jeder beliebigen der drei im Raman-Spektrum aktiven Grundfrequenzen kombinieren (auch mit einer beliebigen Summe oder Differenz derselben), nur fallen diejenigen Kombinationen aus, bei denen $n_4 = \pm 1$ und n_1 einen beliebigen Wert besitzt, während n_2, n_3, n_5, n_6 Null sind.

Hieraus ergibt sich, dass im Ultrarotspektrum acht einfache Summationsschwingungen auftreten sollten (die entsprechenden Differenzschwingungen fallen nach langen Wellen hin bereits ausserhalb unseres Messbereiches). Wie die nachfolgende Tabelle 3 zeigt, sind unter Verwendung der oben angegebenen Werte für die Grundfrequenzen von den acht erwarteten Kombinationsschwingungen sieben

[1]) Da hier die Messtemperatur in unmittelbarer Nähe der Kondensationstemperatur lag, besteht die Möglichkeit, dass die Ergebnisse durch einen Adsorptionseffekt am *Pt*-Draht entstellt sind.

vorhanden, d. h. es treten im Ultrarotspektrum tatsächlich Frequenzen auf, die innerhalb eines durch die Anharmonizität bedingten Spielraumes mit den berechneten Summationsschwingungen übereinstimmen. Es bleiben dann noch vier beobachtete Frequenzen übrig, deren Deutung unter Berücksichtigung obiger Auswahlregeln als dreifache Kombinationsschwingungen gleichfalls in durchaus befriedigender Weise gelingt. Durch dieses Ergebnis werden nicht nur die obigen Zahlenwerte für die Grundfrequenzen, sondern es wird vor allem auch die Art der Zuordnung zu den einzelnen Normalschwingungen bestätigt. Vom rein spektroskopischen Standpunkt ist das Resultat insofern bemerkenswert, als hier bei einer grösseren Molekel wohl zum ersten Male die Anwendung ganz bestimmter Auswahlregeln für die ultraroten Kombinationsfrequenzen konsequent und einigermassen vollständig durchgeführt werden konnte.

Tabelle 3.

Einordnung der ultraroten Kombinationsschwingungen.

$\nu_1 = 775$, $\nu_2 = 645$, $\nu_3 = 525$, $\nu_4 = 363$, $\nu_5 = 617$, $\nu_6 = 965\ \mathrm{cm}^{-1}$.

	Kombination	ν_{beob} (cm^{-1})	ν_{ber} (cm^{-1})	Bemerkungen
Einfache Summationsschwingungen	$\nu_6+\nu_1$	1703 m	1740	
	$\nu_6+\nu_2$	1578 m	1610	zugleich $2\nu_6-\nu_4=1567$
	$\nu_6+\nu_3$	fehlt	1490	
	$\nu_5+\nu_1$	1380 ss	1392	
	$\nu_5+\nu_2$	1262 m	1262	
	$\nu_5+\nu_3$	1163 s	1142	
	$\nu_4+\nu_2$	830 s	808	zugleich $\nu_2+\nu_3-\nu_4=817$
	$\nu_4+\nu_3$	885 s	888	„ $2\nu_5-\nu_4=871$
Höhere Kombinationsschwingungen	$2\nu_6-\nu_5$	1282 m	1313	
	$\nu_5+\nu_6-\nu_4$	1205 ss	1209	
	$\nu_6+\nu_4-\nu_5$	730 s	711	
	$\nu_2+\nu_3-\nu_5$	545 s	563	

Die Berechnung der molekularen Kraftkonstanten des SF_6 aus den Normalschwingungen wird in einer bald folgenden, gemeinsam mit Herrn F. Sauter verfassten Arbeit durchgeführt werden.

Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.
Juni 1934.

Über den Mechanismus des Gleichgewichts kleiner Kriställchen. III.

Von

I. N. Stranski und R. Kaischew.

(Eingegangen am 21. 6. 34.)

Es wird gezeigt, dass die GIBBS-WULFFsche Bedingung, nach welcher die Zentraldistanzen bei der Gleichgewichtsform proportional den zugehörigen spezifischen Oberflächenenergien sind, mit der Bedingung, dass die $\bar{\varphi}$-Werte für alle Flächen der Gleichgewichtsform gleich sein müssen, zusammenfällt. Es wird noch eine Zusammenstellung der bis jetzt experimentell geprüften Gleichgewichtsformen gegeben und dieselben mit der Theorie verglichen.

In den zwei ersten Mitteilungen[1]) konnten wir zeigen, dass man zu wichtigen Folgerungen über den Mechanismus des Gleichgewichts kleiner Kriställchen gelangt, wenn man die Gleichgewichtsbedingungen für den drei- und zweidimensionalen Keim miteinander verknüpft. Wesentlich war dabei das Einführen des Begriffes der mittleren Abtrennungsarbeit $\bar{\varphi}$ für eine ganze oberste Netzebene einer Fläche des dreidimensionalen bzw. für eine ganze Randreihe des zweidimensionalen Keims. Diese Größe bestimmt nämlich die Gleichgewichtskonzentration in der Keimumgebung, und wir haben ihren Vorzug bei gewissen Betrachtungen gegenüber den gebräuchlichen Begriffen der spezifischen Oberflächenenergie σ und der spezifischen Randenergie $\varkappa$ besonders betont. Auf Grund dieser Grösse konnten wir auch die THOMSON-GIBBSsche Gleichung und die Bildungsarbeit des zweidimensionalen Keims durch Kondensation aus der Dampfphase bzw. durch Anlösung der obersten Netzebene des dreidimensionalen Keims sehr anschaulich ableiten. Daran anschliessend soll im Folgenden die Herleitung der GIBBS-WULFFschen Gleichgewichtsform besprochen werden.

Auf Grund der Bedingung $\Sigma F_i \sigma_i = \min$ bei konstantem Volumen wird die Gleichgewichtsform bekanntlich folgendermassen abgeleitet: Man konstruiert von einem Punkt im Kristallinnern die Normalen auf allen möglichen Kristallflächen und trägt von diesem Punkt aus Strecken ab, die den zugehörigen σ-Werten proportional sind. Bringt

[1]) STRANSKI, I. N. und KAISCHEW, R., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 100. KAISCHEW, R. und STRANSKI, I. N., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 114.

man in den Endpunkten dieser Strecken die Normalebenen an, so stellt die so erhaltene Form die gesuchte Gleichgewichtsform dar.

Ganz Analoges gilt auch für zweidimensionale Kristalle. Hier heisst dann die Bedingung $\Sigma L_i \varkappa_i = \min$ bei konstanter Flächenausdehnung, und man erhält die Gleichgewichtsform durch Abmessung von Strecken, die den zugehörigen $\varkappa$-Werten proportional sind.

Um nun zu zeigen, wie die Gleichgewichtsform auf Grund der mittleren Abtrennungsarbeit $\bar{\varphi}$ herauskommt, benutzen wir ebenfalls als Beispiel das einfache kubische Gitter, wobei aber jetzt — damit die Gleichgewichtsform als Kombination erscheint — auch die Kräfte zwischen zweitnächsten Nachbarn berücksichtigt werden.

Einfachheitshalber behandeln wir nur das zweidimensionale Problem. Wir betrachten nämlich ein zweidimensionales Gebilde, bestehend aus einer einatomigen Schicht (Netzebene) über die Würfelfläche. Bei Berücksichtigung von zwei Nachbararten ist die zweidimensionale Gleichgewichtsform von Rändern mit Indices 10 und 11 begrenzt. Bezeichnen wir mit φ_1 die Abtrennungsarbeit zweier nächster Gitterbausteine (im Abstand r_0) voneinander und mit φ_2 diese zweier zweitnächster Gitterbausteine (im Abstand $r_0\sqrt{2}$), so sind die in Betracht kommenden spezifischen Randenergien $\varkappa_{10} = \frac{\varphi_1 + 2\varphi_2}{2r_0}$ und $\varkappa_{11} = \frac{2\varphi_1 + 2\varphi_2}{2\sqrt{2}\, r_0}$. Bezeichnen wir noch mit a_{10} und a_{11} die Randlängen und mit d_{10} und d_{11} die Zentraldistanzen zu den Rändern, so erhält man nach GIBBS-WULFF für die Gleichgewichtsform die Beziehung

$$\frac{d_{10}}{d_{11}} = \frac{a_{10} + a_{11}\sqrt{2}}{a_{10}\sqrt{2} + a_{11}} \frac{\varkappa_{10}}{\varkappa_{11}} = \sqrt{2}\,\frac{\varphi_1 + 2\varphi_2}{2\varphi_1 + 2\varphi_2}$$

und daraus

$$\frac{a_{10}}{a_{11}} = \frac{\varphi_1}{\sqrt{2}\,\varphi_2}.$$

Zum gleichen Ergebnis gelangen wir aber auch auf Grund unserer Bedingung, dass an der Gleichgewichtsform $\bar{\varphi}_{a_{10}} = \bar{\varphi}_{a_{11}}$ sein muss. Da nämlich

$$\bar{\varphi}_{a_{10}} = \left[\left(\frac{a_{10}}{r_0} - 1\right)(3\varphi_1 + 6\varphi_2) + 2\varphi_1 + 6\varphi_2\right]\frac{r_0}{a_{10}} = 3\varphi_1 + 6\varphi_2 - \frac{r_0}{a_{10}}\varphi_1$$

und

$$\bar{\varphi}_{a_{11}} = \left[\left(\frac{a_{11}}{r_0\sqrt{2}} - 1\right)(3\varphi_1 + 6\varphi_2) + 3\varphi_1 + 5\varphi_2\right]\frac{r_0\sqrt{2}}{a_{11}} = 3\varphi_1 + 6\varphi_2 - \frac{r_0\sqrt{2}}{a_{11}}\varphi_2$$

ist, so folgt ebenfalls, dass $\frac{a_{10}}{a_{11}} = \frac{\varphi_1}{\sqrt{2}\,\varphi_2}$ ist. Man ersieht also, dass die Bedingung $d_i/d_k = \varkappa_i/\varkappa_k$ mit der Bedingung, dass $\bar{\varphi}$ für alle Ränder der Gleichgewichtsform den gleichen Wert besitzt, übereinstimmt.

Es besteht keine Schwierigkeit, dieses Ergebnis auf dreidimensionale Gebilde auszudehnen und für beliebige Gittertypen zu verallgemeinern. Im letzteren Fall fällt dann die Bedingung, dass die Zentraldistanzen proportional den entsprechenden σ-Werten sein müssen, mit der Bedingung, dass die $\bar{\varphi}$-Werte für alle Flächen der Gleichgewichtsform den gleichen Wert haben müssen, zusammen.

Hier sei noch erwähnt, dass wir ähnliche Rechnungen auch am flächenzentrierten kubischen Gitter ausgeführt haben, die zum gleichen Ergebnis führten. Dieses Gitter besitzt vor dem einfachen kubischen Gitter den Vorzug, dass schon bei Beschränkung auf Kräfte, die nur zwischen nächsten Nachbarbausteinen wirken, die Gleichgewichtsform eine Kombination von Oktaeder und Würfel ist. Es ergibt sich auch, dass bei jeder zweidimensionalen Keimart (über Oktaeder- und über Würfelflächen) die Bildungsarbeit durch Kondensation aus der Dampfphase gleich der Bildungsarbeit durch Anlösung der äussersten Netzebenen des dreidimensionalen Keims herauskommt, wodurch die früher gemachte Folgerung[1]) ebenfalls bestätigt wurde.

Die Frage, welche Flächen an der Gleichgewichtsform überhaupt erscheinen können, ist von grösserer Bedeutung und soll daher noch einer näheren Diskussion unterzogen werden.

Nach Obigem müssen die $\bar{\varphi}$-Werte für alle Flächen der Gleichgewichtsform gleich sein. Da die Grösse $\bar{\varphi}$ die Gleichgewichtsumgebung des Kristalls definiert, so ist es evident, dass an der Gleichgewichtsform nur solche Flächen auftreten können, bei denen $\bar{\varphi}$ von der Flächenausdehnung derselben abhängt. Alle die Flächen, bei denen dies nicht der Fall ist, d. h. bei denen $\bar{\varphi}$ unabhängig von der Flächenausdehnung ist (bei diesen ist dann $\bar{\varphi}$ stets gleich der Abtrennungsarbeit vom halben Kristall $\varphi_{1/2}$), können demnach an der Gleichgewichtsform nicht auftreten. Gegenüber solchen Flächen ist eine Dampfphase mit einem Dampfdruck grösser als p_∞ stets übersättigt, und das Wachstum an solchen Flächen wird ohne Überwindung einer Energieschwelle von der Grössenordnung der Bildungsarbeit eines zweidimensionalen Keims vonstatten gehen. Die spezifischen Randenergien an den Netzebenen sind (wenigstens in gewissen Richtungen) gleich Null, so dass keine zweidimensionale Keimbildung vorliegt; es können noch höchstens die mit dem Beginn neuer Reihen verbundenen Energieschwellen auftreten.

---

[1]) Stranski, I. N. und Kaischew, R., loc. cit., S. 102, 106 und 112.

Es ist zweckmässig, hier auch auf die Methode einzugehen, welche wir zur Ermittlung der Gleichgewichtsform hinreichend grosser Kristalle entwickelt haben[1]). Dieselbe beruht auf dem Gedanken, dass im Gleichgewicht an der Oberfläche eines grossen Kristalls nur solche Bausteine vorhanden sein können, die mindestens ebenso fest wie am halben Kristall gebunden sind. Auf diese Weise, indem wir von der Kristallform ausgehen, die nur mit Flächen minimalster spezifischer Oberflächenenergie begrenzt ist, gelangen wir bei Kenntnis der Reichweite der Kräfte zwischen den Gitterbausteinen zu einer Form, die alle Flächen der Gleichgewichtsform kleiner Kriställchen besitzt, und das sind nach Obigem auch alle Flächen, die im Idealfall überhaupt an dieser Form auftreten können, was früher nicht ohne weiteres ersichtlich war.

Es sei hier noch eine Zusammenstellung der theoretisch von uns ermittelten Gleichgewichtsformen für diejenigen Fälle gegeben, die bis jetzt experimentell geprüft worden sind[2]).

Gittertyp	Flächen der Gleichgewichtsform bei Berücksichtigung von einer Nachbarart	zwei Nachbararten	Gefunden
Kubisch flächenzentriert	111, 100	111, 100, 110	111, 10$\bar{0}$, 110, am *Ag*[3])
Hexagonale dichteste Kugelpackung	0001, 10$\bar{1}$1, 10$\bar{1}$0	0001, 10$\bar{1}$1, 10$\bar{1}$0, 11$\bar{2}$0, 10$\bar{1}$2[4])	0001, 10$\bar{1}$1, 10$\bar{1}$0 am *Mg* und *Cd*[5]) 0001, 10$\bar{1}$1, 10$\bar{1}$0, 11$\bar{2}$0 am *Zn*[6]) 0001, 10$\bar{1}$1, 10$\bar{1}$0, 11$\bar{2}$0, 10$\bar{1}$2 am *Be*[7])

[1]) Stranski, I. N., Z. physik. Chem. (B) **11** (1931) 342. Stranski, I. N. und Kaischew, R., Z. Kristallogr. **78** (1931) 373. Stranski, I. N. und Krastanow, L., Z. Kristallogr. **83** (1932) 155. Stranski, I. N., Kaischew, R. und Krastanow, L., Z. Kristallogr. **88** (1934) 325. [2]) Vgl. Stranski, I. N., Kaischew, R. und Krastanow, L., loc. cit. Es sei auch auf die Darstellung bei Smekal, A., Handb. d. Physik, herausgegeben von Geiger und Scheel, 2. Aufl., Bd. XXIV, 2. Teil, S. 812 und 913, hingewiesen. [3]) Erdey-Gruz, T., Naturwiss. **21** (1933) 799. [4]) Bei Berücksichtigung von drei Nachbararten bleibt diese Form ungeändert. Erst mit der Berücksichtigung der vierten Nachbarart treten neue Flächen auf. [5]) Straumanis, M., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 246. Z. Kristallogr. **89** (1934) erscheint demnächst. [6]) Straumanis, M., Z. physik. Chem. (B) **19** (1932) 63. [7]) Brögger, nach Groth, P., Physikalische Krystallographie, Leipzig 1885, S. 337. Dieses Zitat verdanken wir einer freundlichen Mitteilung von Herrn M. Straumanis.

Wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich, besteht bis auf den Fall des *Zn* eine vollkommene Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Gleichgewichtsformen. Speziell beim *Zn* ist von STRAUMANIS die Fläche 1 1 $\bar{2}$ 0 festgestellt, ohne dass gleichzeitig auch die Fläche 1 0 $\bar{2}$ 2 gefunden werden konnte, während die Theorie nur das gleichzeitige Erscheinen oder Nichterscheinen dieser zwei Flächen verstehen lässt. Die Erklärung dieser Abweichung müsste in einer spezifischen Adsorption von Wasserstoff (in dessen Gegenwart die Versuche ausgeführt worden sind) an der Fläche 1 1 1 0 des *Zn* gesucht werden.

Es sei noch ausdrücklich betont, dass diese Anwendungen der Idee zur Ermittlung der Gleichgewichtsform rein schematischer Natur sind und nur bei der Voraussetzung gelten, dass die zwischen den Kristallbausteinen wirkenden Kräfte nur von der Entfernung, nicht aber vom Winkel abhängen.

Es sei schliesslich auch hier gesagt, dass die experimentelle Bestimmung der Gleichgewichtsformen konkrete Angaben über die Reichweite der zwischen den Gitterbausteinen wirkenden Kräfte liefert[1]).

[1]) Vgl. STRANSKI, I. N. und KAISCHEW, R., Z. Kristallogr. 78 (1931) 377.

Sofia, Chemisches Institut (physikalisch-chemische Abteilung) der Universität.

Zur kinetischen Ableitung der Keimbildungsgeschwindigkeit.

Von

R. Kaischew und I. N. Stranski.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 21. 6. 34.)

Es wird eine kinetische Ableitung der Keimbildungsgeschwindigkeit für drei Fälle gegeben, nämlich für die Bildung von Flüssigkeits- und Kristallkeimen aus übersättigter Dampfphase und von Gaskeimen aus überhitzter flüssiger Phase.

1. Die Entwicklung des Problems der Keimbildung ist in letzter Zeit vorwiegend durch VOLMER[1]) gefördert worden. VOLMER setzt die Zahl der Keime, welche sekundlich pro Volumeneinheit entstehen, gleich

$$J = A \cdot e^{-F\sigma/3kT},$$

worin $F\sigma/3$ die Keimbildungsarbeit und A eine noch zu bestimmende Grösse ist. Dieser Ausdruck für die Keimzahl entspricht gut der bis jetzt gesammelten Erfahrung[2]) und liefert auch die Erklärung für die OSTWALDsche Stufenregel[3]).

Von FARKAS[4]) ist der Versuch gemacht worden, die VOLMERsche Gleichung für den Fall, dass Flüssigkeitskeime aus einer übersättigten Dampfphase entstehen, mit Hilfe eines von SZILÁRD stammenden kinetischen Ansatzes abzuleiten. FARKAS berechnet die Gleichgewichtsverteilung der Tröpfchen der Grösse nach und leitet daraus in nicht ganz einwandfreier Weise die Grösse J ab. Der von ihm gefundene Ausdruck für die Grösse A in der VOLMERschen Gleichung lautet folgendermassen:

$$A = C \frac{p_r}{F \varrho RT} \sqrt{\frac{2\sigma NM}{\pi}}\,^{5}).$$

Im folgenden geben wir eine einfachere Ableitung der Keimbildungsgeschwindigkeit, die uns gleichzeitig auch korrekter erscheint.

---

[1]) VOLMER, M. und WEBER, A., Z. physik. Chem. **119** (1926) 277. VOLMER, M., Z. Elektrochem. **35** (1929) 555. Speziell über zweidimensionale Keimbildung vgl. BRANDES, H., Z. physik. Chem. **126** (1927) 198. VOLMER, M. und MARDER, M., Z. physik. Chem. (A) **154** (1931) 97. BRANDES, H. und VOLMER, M., Z. physik. Chem. (A) **155** (1931) 466. VOLMER, M. und SCHULTZE, W., Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 1.
[2]) Vgl. insbesondere VOLMER, M., Z. Elektrochem. **35** (1929) 555. BAYERL, V. und FLOOD, H., Naturwiss. **21** (1933) 27. [3]) STRANSKI, I. N. und TOTOMANOW, D., Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 399. [4]) FARKAS, L., Z. physik. Chem. **125** (1927) 236. [5]) Vgl. jedoch auch VOLMER, M., Z. Elektrochem. **35** (1929) 557.

Wir wollen von Anfang an mit einer stationären Strömung rechnen. Bei stationärer Verteilung (die Übersättigung wird konstant gehalten und die im Sinne von VOLMER gebildeten Keime mit Hilfe irgendeines Mechanismus entfernt) muss die Anzahl der Tröpfchen, von jeder beliebigen Molekelzahl n zusammengesetzt, konstant bleiben. Nehmen wir an, dass der Übergang eines Tröpfchens mit n Molekeln in ein solches mit $n+1$ Molekeln oder umgekehrt nur durch Aufnahme bzw. Abgabe einer Molekel erfolgt, d. h. nach dem Schema

$$n-1 \underset{v_{n\to n-1}}{\overset{v_{n-1\to n}}{\rightleftarrows}} n \underset{v_{n+1\to n}}{\overset{v_{n\to n+1}}{\rightleftarrows}} n+1$$

verläuft, und bezeichnen wir mit $v_{n\to n+1}$ die Geschwindigkeit der Entstehung von Tröpfchen mit $n+1$ Molekeln aus solchen mit n Molekeln usw., so muss überall die Gleichung

$$v_{n-1\to n}+v_{n+1\to n}=v_{n\to n-1}+v_{n\to n+1}$$

oder
$$J=v_{n-1\to n}-v_{n\to n-1}=v_{n\to n+1}-v_{n+1\to n}$$

gelten.

Wenn nun Z'_n die Zahl der Tröpfchen mit n Molekeln, p_n den Dampfdruck eines solchen Tröpfchens, F_n seine Oberfläche, α die Zahl der Molekeln, die auf die Flächeneinheit bei $p=1$ stossen, und p_{r_0} den Übersättigungsdruck bedeutet, so ist bei stationärer Verteilung
$$\alpha p_{r_0} Z'_{n-1} F_{n-1}+\alpha p_{n+1} Z'_{n+1} F_{n+1}=\alpha p_n Z'_n F_n+\alpha p_{r_0} Z'_n F_n$$

oder, wenn man mit Z_n das Produkt $Z'_n F_n$, d. h. die Gesamtoberfläche der Tröpfchen mit n Molekeln, bezeichnet und $p_{n+1}=p_n$ setzt[1]),

$$\frac{p_{r_0}}{p_n}=\frac{Z_{n+1}-Z_n}{Z_n-Z_{n-1}}.$$

Da bei genügend grossem n

$$Z_{n+1}-Z_n=\frac{dZ_n}{dn}$$

gesetzt werden kann, so ist

$$\frac{p_{r_0}}{p_n}=\frac{(dZ_n/dn)_{n+1}}{(dZ_n/dn)_n}$$

oder
$$\ln\frac{p_{r_0}}{p_n}=\ln\left(\frac{dZ_n}{dn}\right)_{n+1}-\ln\left(\frac{dZ_n}{dn}\right)_n$$

[1]) Diese Annäherung, die auch von FARKAS gemacht wird, ist die einzige Annahme in unserer Berechnung, welche eine nähere Begründung erfordert. Wir vernachlässigen nämlich $p_{n+1}-p_n$ gegenüber $Z_{n+1}-Z_n$, was zwar plausibel erscheint, doch vorläufig nicht exakt begründet werden kann.

und wiederum bei grossem n

$$\ln \frac{p_{r_0}}{p_n} = \frac{d\,(\ln d\,Z_n/d\,n)}{d\,n}. \tag{1}$$

Diese Differentialgleichung liefert die stationäre Verteilung. Damit wir die Gleichung integrieren können, benutzen wir die THOMSON-GIBBSsche Gleichung

$$\ln \frac{p_r}{p_\infty} = \ln \frac{p_n}{p_\infty} = \frac{2\sigma M}{r\varrho RT},$$

wo p_∞ den Sättigungsdruck der Flüssigkeit en masse, r den Radius des Tröpfchens mit n Molekeln, ϱ und σ die Dichte und die Oberflächenspannung der Flüssigkeit bedeuten. Setzen wir in Gleichung (1) an Stelle von n (Anzahl der Molekeln im Tröpfchen) den Radius r des Tröpfchens, indem wir von der Gleichung

$$n = \frac{4\pi\varrho N r^3}{3M} \quad \text{bzw.} \quad dn = \frac{4\pi\varrho N r^2 dr}{M}$$

Gebrauch machen, so gelangen wir zu

$$\frac{d\,(\ln d\,Z_n/d\,n)}{dr}\,\frac{M}{4\pi\varrho N r^2} = \ln \frac{p_{r_0}}{p_r} = \ln \frac{p_{r_0}}{p_\infty} - \ln \frac{p_r}{p_\infty} = \ln \frac{p_{r_0}}{p_\infty} - \frac{2\sigma M}{r\varrho RT}.$$

Die Integration liefert

$$\frac{dZ_n}{dn} = C \cdot e^{\frac{4\pi\varrho N \ln p_{r_0}/p_\infty}{3M} r^3 - \frac{4\pi N\sigma}{RT} r^2}$$

und für $r = r_0 = \dfrac{2\sigma M}{\varrho RT \ln p_{r_0}/p_\infty}$

$$\left(\frac{dZ_n}{dn}\right)_{r=r_0} = C \cdot e^{-\frac{16\pi N\sigma^3 M^2}{3R^3T^3\varrho^2 \ln^2 p_{r_0}/p_\infty}} = C \cdot e^{-F\sigma/3kT}.$$

Die Anzahl J der Keime, welche sekundlich pro Volumeneinheit entstehen, berechnen wir aus der Beziehung

$$J = v_{n \to n+1} - v_{n+1 \to n} = \alpha p_{r_0} Z_n - \alpha p_{n+1} Z_{n+1}.$$

Indem wir wieder $p_{n+1} = p_n$ setzen, $\alpha p_n Z_n$ zu der rechten Seite addieren und subtrahieren, bekommen wir

$$\frac{J}{\alpha p_n} = Z_n \frac{p_{r_0} - p_n}{p_n} - \frac{dZ_n}{dn}.$$

Für $r = r_0$ wird $p_n = p_{r_0}$ und

$$J = -\alpha p_{r_0} (dZ_n/dn)_{r=r_0}.$$

Indem wir den Wert von $(dZ_n/dn)_{r=r_0}$ und $\alpha = \dfrac{N}{\sqrt{2\pi RTM}}$ einsetzen, bekommen wir für J den Ausdruck

$$J = C \frac{p_{r_0} N}{\sqrt{2\pi MRT}} \cdot e^{-\frac{16\pi N\sigma^3 M^2}{3R^3T^3\varrho^2 \ln^2 p_{r_0}/p_\infty}} = C \frac{p_{r_0} N}{\sqrt{2\pi MRT}} \cdot e^{-F\sigma/3kT}.$$

Der Faktor vor der e-Potenz in unserem Ausdruck für J unterscheidet sich von dem FARKASschen um den Faktor $2M\sqrt{\sigma/NRT}/F\varrho$.

2. Wir wollen nun zeigen, dass die Entstehung von Kristallkeimen aus übersättigtem Dampf in ähnlicher Weise behandelt werden kann.

Der Mechanismus der Vorgänge beim Wachstum und Auflösen von kleinen Kriställchen ist in letzter Zeit weitgehend geklärt worden[1]). Wir verwenden im folgenden einfachheitshalber wieder das einfache kubische Gitter. Indem wir uns auf Kräfte beschränken, die zwischen ersten Nachbarn im Gitter wirken, ergibt sich als Gleichgewichtsform der Würfel, und die Wachstums- und Auflösungsvorgänge gehen über Bildung zweidimensionaler Keime an den Würfelflächen vonstatten.

Versuchen wir, diesen Mechanismus auch auf die Vorgänge bei Kriställchen von Unterkeimgrösse zu erweitern, so ergibt sich als zweckmässig, diese Kriställchen in zwei Klassen einzuteilen[2]): erstens in Kriställchen, die zwar von Unterkeimgrösse sind, deren Flächenausdehnung aber grösser als diejenige des zweidimensionalen Keimes mit Randlänge a_2 ist, und zweitens in Kriställchen, deren Flächenausdehnung auch kleiner ist als diejenige des zweidimensionalen Keimes. Die mittlere Abtrennungsarbeit für eine Würfelkantenreihe bei den ersteren ist grösser als die mittlere Abtrennungsarbeit für eine ganze Flächennetzebene des durch den Druck der Dampfphase definierten dreidimensionalen Keimes bzw. als die mittlere Abtrennungsarbeit für eine ganze Randreihe des entsprechenden zweidimensionalen Keimes. Das Wachstum eines solchen Kriställchens ist zwar viel unwahrscheinlicher als ein Wiederauflösen, die Dampfphase ist aber gegenüber den Würfelkantenreihen übersättigt, und es besteht daher eine Energieschwelle für die Bildung eines zweidimensionalen Keimes durch Anlösung. Bei den Kriställchen der zweiten Klasse fällt eine solche Energieschwelle ganz weg.

Wenn wir die notwendige Gesamtschwankung der freien Energie W_a für die Bildung einer neuen Netzebene als Funktion der Kanten-

[1]) STRANSKI, I. N. und KAISCHEW, R., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 100. KAISCHEW, R. und STRANSKI, I. N., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 114. Vgl. auch vorangehende Arbeit von STRANSKI. I. N. und KAISCHEW, R. [2]) Es sei ausdrücklich betont, dass diese Einteilung in dieser einfachen Form nur für homöopolare Kristalle gilt. Bei den heteropolaren Kristallen besteht wegen der grossen Schwierigkeit beim Ablösen der Kantenreihen bei allen Kriställchen von Unterkeimgrösse eine beträchtliche Anlösungsarbeit. Vgl. auch STRANSKI, I. N. und KAISCHEW, R., loc. cit., S. 112.

länge des Kristallwürfels berechnen, so gelangen wir zum Ergebnis, dass dieselbe mit zunehmender Kantenlänge zunimmt, bis die Kantenlänge des Kriställchens gleich der Randlänge a_2 des zweidimensionalen Keimes geworden ist. Von da ab bleibt sie konstant und ist gleich der Bildungsarbeit des zweidimensionalen Keimes selbst. Für $a \leqq a_2$ gilt

$$W_a = \frac{(a-r_0)^2}{r_0^2}\left(3\varphi - \frac{r_0}{a_2}\varphi - 3\varphi\right) + 2\frac{a-r_0}{r_0}\left(3\varphi - \frac{r_0}{a_2}\varphi - 2\varphi\right) + 3\varphi - \frac{r_0}{a_2}\varphi - \varphi$$
$$= \frac{a}{r_0}\varphi\left(2 - \frac{a}{a_2}\right).$$

Hierin bedeutet φ die Abtrennungsarbeit zweier nächster Bausteine im Abstand r_0 voneinander[1]). (Bei $a = a_2$ wird $W_{a_2} = a_2\varphi/r_0 = 2a_2\varkappa$, d. h. gleich der Bildungsarbeit des zweidimensionalen Keimes.)

Berechnen wir hingegen die notwendige Gesamtschwankung der freien Energie W_a^* für die Ablösung einer äussersten Netzebene des Kristallwürfels in Abhängigkeit von dessen Kantenlänge, so ist diese für alle Kriställchen mit einer kleineren Kantenlänge als a_2 gleich Null, um von da aufwärts mit wachsender Kantenlänge zuzunehmen. Wie wir schon früher gezeigt hatten, ist die Anlösungsarbeit beim dreidimensionalen Keim $W_{a_3}^*$ (d. h. die Bildungsarbeit eines zweidimensionalen Keimes durch Anlösung einer äussersten Netzebene des dreidimensionalen Keimes) genau gleich der Bildungsarbeit W_{a_2} des zweidimensionalen Keimes durch Kondensation aus der Dampfphase[2]).

Oberhalb a_2 gilt

$$W_a^* = \left(\frac{a^2-a_2^2}{r_0^2} - 2\frac{a-a_2}{r_0}\right)\left(3\varphi - 3\varphi + \frac{r_0}{a_2}\varphi\right) + 2\frac{a-a_2}{r_0}\left(2\varphi - 3\varphi + \frac{r_0}{a_2}\varphi\right)$$
$$= \frac{a^2}{r_0 a_2}\varphi - \frac{2a}{r_0}\varphi + \frac{a_2}{r_0}\varphi.$$

Da unterhalb a_2 $W_a^* = 0$ und oberhalb a_2 $W_a = W_{a_2} = a_2\varphi/r_0$ ist, so gilt bei unserem Kristallmodell ganz allgemein

$$W_a^* - W_a = \frac{a}{r_0}\varphi\left(\frac{a}{a_2} - 2\right). \tag{2}$$

Wir rechnen wieder mit einer stationären Strömung, indem wir drei benachbarte vollständig ausgebaute Kristallwürfel mit Kantenlängen $a-r_0$, a und $a+r_0$ betrachten. Wir nehmen an, dass ein Kristallwürfel mit Kantenlänge a nur so gebildet werden kann, dass entweder ein Würfel mit Kantenlänge $a+r_0$ an drei benachbarten Flächen

[1]) Näheres bei Stranski, I. N. und Kaischew, R., loc. cit., und Kaischew, R. und Stranski, I. N., loc. cit., insbesondere S. 115. [2]) Stranski, I. N. und Kaischew, R., loc. cit., S. 106.

je eine Netzebene verliert, oder dass ein Würfel mit Kantenlänge $a-r_0$ an drei benachbarten Flächen je eine neue Netzebene anlagert, d. h. nach dem Schema

$$a-r_0 \underset{v_{a\to a-r_0}}{\overset{v_{a-r_0\to a}}{\rightleftharpoons}} a \underset{v_{a+r_0\to a}}{\overset{v_{a\to a+r_0}}{\rightleftharpoons}} a+r_0$$

verläuft.

Im stationären Gleichgewicht muss die Anzahl der Kriställchen von jeder beliebigen Kantenlänge konstant bleiben, und daher überall die Gleichung

$$v_{a-r_0\to a}+v_{a+r_0\to a}=v_{a\to a-r_0}+v_{a\to a+r_0}$$

bzw. $$J=v_{a-r_0\to a}-v_{a\to a-r_0}=v_{a\to a+r_0}-v_{a+r_0\to a}$$

gelten.

Wir bezeichnen entsprechend mit Z_a die Zahl der Kriställchen mit Kantenlänge a und mit $P_{a\to a+r_0}$ die Übergangswahrscheinlichkeit für ein Kriställchen mit Kantenlänge a in ein solches mit Kantenlänge $a+r_0$. Es gilt dann die Gleichung

$$Z_{a-r_0}P_{a-r_0\to a}+Z_{a+r_0}P_{a+r_0\to a}=Z_aP_{a\to a+r_0}+Z_aP_{a\to a-r_0}.$$

Wir machen nun folgende Annäherung

$$P_{a-r_0\to a}=P_{a\to a+r_0}$$

und $$P_{a+r_0\to a}=P_{a\to a-r_0},$$

wodurch obige Gleichung in

$$\frac{Z_{a+r_0}-Z_a}{Z_a-Z_{a-r_0}}=\frac{P_{a\to a+r_0}}{P_{a\to a-r_0}}$$

übergeht.

Bei genügend grossem a ist nun

$$Z_{a+r_0}-Z_a=\frac{dZ_a}{da}r_0$$

und $$\ln\left(\frac{dZ_a}{da}\right)_{a+r_0}-\ln\left(\frac{dZ_a}{da}\right)_a=\frac{d\,(\ln dZ_a/da)}{da}r_0,$$

woraus $$\frac{d\,(\ln dZ_a/da)}{da}r_0=\ln\frac{P_{a\to a+r_0}}{P_{a\to a-r_0}} \qquad (3)$$

folgt.

Für das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten, dass ein Kriställchen mit Kantenlänge a in ein solches mit Kantenlänge $a+r_0$ bzw. in ein solches mit Kantenlänge $a-r_0$ übergeht, setzen wir

$$\frac{P_{a\to a+r_0}}{P_{a\to a-r_0}}=\frac{(e^{-W_a/kT})^3}{(e^{-W_a^\circ/kT})^3}.$$

(Die dritte Potenz kommt daher, dass ein gleichzeitiges Anlagern bzw. Anlösen an drei Würfelflächen stattfinden muss.)

Die Integration von Gleichung (3), unter Berücksichtigung von Gleichung (2) und Ersetzung von a_2 durch $a_3/2$[1]), ergibt

$$\frac{dZ_a}{da} = C \cdot e^{\frac{1}{kT}\frac{\varphi}{2r_0^2}(4a^3/a_3 - 6a^2)}$$

und für $a = a_3$, da $\varphi/2r_0^2 = \sigma$ ist,

$$\left(\frac{dZ_a}{da}\right)_{a=a_3} = C \cdot e^{-F\cdot\sigma/3kT}.$$

Die Zahl J der Keime, welche sekundlich pro Volumeneinheit entstehen, erhalten wir aus der Gleichung

$$J = v_{a\to a+r_0} - v_{a+r_0\to a} = Z_a P_{a\to a+r_0} - Z_{a+r_0} P_{a+r_0\to a}$$

oder, indem wir nochmals die oben gemachte Annäherung anwenden und zu der rechten Seite $Z_a P_{a\to a-r_0}$ addieren und subtrahieren,

$$J = Z_a(P_{a\to a+r_0} - P_{a\to a-r_0}) - P_{a\to a-r_0}(Z_{a+r_0} - Z_a).$$

Bei $a = a_3$, d. h. beim dreidimensionalen Keim, wird die Wahrscheinlichkeit eines Auflösungsvorganges gleich der Wahrscheinlichkeit eines Wachstumsvorganges, und daher

$$J = -(P_{a\to a-r_0})_{a=a_3}(dZ_a/da)_{a=a_3}\cdot r_0$$

oder, wenn wir die Werte für

$$(P_{a\to a-r_0})_{a=a_3} = (\text{const}\, a_3^2 \cdot e^{-W_{a_3}^*/kT})^{3\,2})\ \text{und}\ (dZ_a/da)_{a=a_3}$$

einsetzen, bekommen wir für J den Ausdruck

$$J = C'(a_3^2 \cdot e^{-W_{a_3}^*/kT})^3 \cdot e^{-F\sigma/3kT} = C'(a_3^2 \cdot e^{-Lx/2kT})^3 \cdot e^{-F\sigma/3kT}.$$

Im Exponent der ersten e-Potenz steckt die Bildungsarbeit des zweidimensionalen Keimes, während die zweite e-Potenz mit dieser im Volmerschen Ausdruck identisch ist und die Bildungsarbeit des dreidimensionalen Keimes enthält.

3. Der Vollständigkeit halber möge hier noch der Fall der Entstehung von Gaskeimen aus einer flüssigen Phase besprochen werden.

Es möge eine Flüssigkeitssäule gegeben sein, an deren Oberfläche der Druck p_a lastet. Soll nun ein Bläschen mit Radius r_0 in einer Tiefe h in der Flüssigkeit sich im Gleichgewicht befinden, so muss der Druck des im Bläschen eingeschlossenen Gases durch die Gleichung

$$p_{r_0} = p_a + 2\sigma/r_0 + h\varrho g$$

gegeben sein, nämlich durch die Summe von äusserem, kapillarem und hydrostatischem Druck.

---

[1]) Stranski, I. N. und Kaischew, R., loc. cit., S. 105.

[2]) Vgl. Stranski, I. N. und Kaischew, R., loc. cit., S. 106.

Soll das Gas im Bläschen nur aus Dampf der reinen Flüssigkeit bestehen, so ist p_{r_0} durch die THOMSON-GIBBSsche Gleichung

$$p_{r_0} = p_\infty \cdot e^{-2\sigma M/r_0 \varrho RT}$$

gegeben[1]), und es ist ersichtlich, dass Gleichgewicht nur bei $p_a + h\varrho g = p'_a < p_\infty$ möglich ist. (Im folgenden werden wir unter äusseren Druck die Grösse p'_a verstehen, d. h. den Druck, unter dem sich eine Flüssigkeitsschicht in der Tiefe h befindet.) Zur besseren Übersicht geben wir in Fig. 1 den Verlauf von $p_r = p_\infty \cdot e^{-2\sigma M/r\varrho RT}$ (Kurve I), $2\sigma/r$ (Kurve II), $p'_a + 2\sigma/r$ (Kurve III) und $p_r - 2\sigma/r$ (Kurve IV).

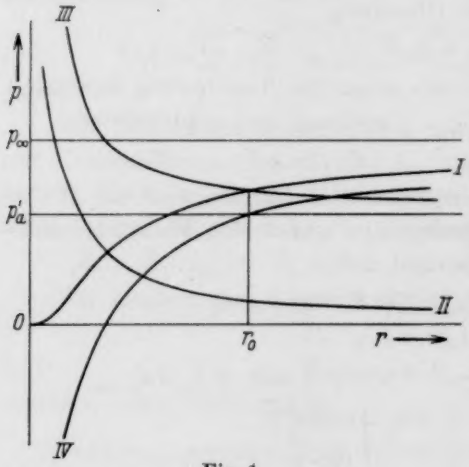


Fig. 1.

Der Radius des Gaskeimes (bei gegebenem p'_a) ist durch den Schnittpunkt der Kurven I und III bzw. durch den Schnittpunkt der Kurve IV mit der Geraden p'_a gegeben.

Wie ersichtlich, befindet sich ein Bläschen mit Radius r_0 gerade im labilen Gleichgewicht. Für alle Bläschen mit kleinerem Radius ist der Druck, welchen die Flüssigkeit auf den eingeschlossenen Dampf ausübt, grösser als der (ausschliesslich durch den Druck, unter welchem sich die Flüssigkeit befindet, bestimmten) Dampfdruck der Flüssigkeit selbst, wodurch diese Bläschen spontan verschwinden müssen. In ähnlicher Weise ergibt sich, dass alle Bläschen mit r grösser als r_0 sich spontan weiter ausdehnen werden.

Indem wir bei einem gegebenen äusseren Druck p'_a mit einer stationären Verteilung der Bläschen von Unterkeimgrösse rechnen

[1]) Die THOMSON-GIBBSsche Gleichung für Bläschen gilt auch nur unter der Voraussetzung, dass das Bläschen im Gleichgewicht ist. Dies ist aber nur dann möglich, wenn die Flüssigkeit jeweils unter dem Druck $p_{r_0} - 2\sigma/r_0$ steht. Wenn der äussere Druck $p'_a = p_{r_0} - 2\sigma/r_0 < p_\infty$ gegeben ist, so ist dadurch der Dampfdruck der Flüssigkeit eindeutig bestimmt und ist gleich p_{r_0}, d. h. gleich dem Dampfdruck innerhalb des Bläschens, welches bei dem gegebenen äusseren Druck p'_a gerade im (labilen) Gleichgewicht steht.

und die gebildeten Gaskeime ebenfalls irgendwie entfernen, können wir die Berechnung der Grösse J in ähnlicher Weise, wie bei den Flüssigkeitskeimen, ausführen.

Wir nehmen in Analogie zur Berechnung im ersten Abschnitt an, dass ein Bläschen mit n Molekeln nur so entstehen kann, dass entweder ein Bläschen mit $n-1$ Molekeln eine Molekel mehr aufnimmt, oder dass ein Bläschen mit $n+1$ Molekeln eine Molekel an die Flüssigkeit abgibt, d. h. es gilt auch hier das Schema

$$n-1 \underset{v_{n\to n-1}}{\overset{v_{n-1\to n}}{\rightleftarrows}} n \underset{v_{n+1\to n}}{\overset{v_{n\to n+1}}{\rightleftarrows}} n+1$$

und daher die Gleichung

$$v_{n-1\to n} + v_{n+1\to n} = v_{n\to n-1} + v_{n\to n+1}$$

bzw. $$J = v_{n-1\to n} - v_{n\to n-1} = v_{n\to n+1} - v_{n+1\to n}.$$

Wir bezeichnen mit Z_n die Zahl der Bläschen mit n Molekeln mal Grenzfläche eines einzelnen Bläschens, mit p'_a den äusseren Druck und mit p_{r_0} den Dampfdruck der Flüssigkeit bei äusserem Druck p'_a. Bei stationärer Verteilung gilt dann

$$\alpha p_{r_0} Z_{n-1} + \alpha(p'_a + 2\sigma/r_{n+1}) Z_{n+1} = \alpha p_{r_0} Z_n + \alpha(p'_a + 2\sigma/r_n) Z_n$$

oder, wenn man $p'_a + 2\sigma/r_{n+1} = p'_a + 2\sigma/r_n$ setzt:

$$\frac{Z_{n+1} - Z_n}{Z_n - Z_{n-1}} = \frac{p_{r_0}}{p'_a + 2\sigma/r_n}.$$

In Analogie mit dem im ersten Abschnitt dargelegten erhalten wir schliesslich die Gleichung

$$\frac{d(\ln dZ_n/dn)}{dn} = \ln \frac{p_{r_0}}{p'_a + 2\sigma/r_n},$$

die uns die stationäre Verteilung liefert.

Unter Berücksichtigung der Gleichung

$$n = \frac{4\pi N(p'_a + 2\sigma/r_n)}{3RT} r_n^3 \quad \text{bzw.} \quad dn = \frac{4\pi N p'_a}{RT} r_n^2 dr_n + \frac{16\pi N\sigma}{3RT} r_n dr_n$$

liefert die Integration

$$\ln \frac{dZ_n}{dn} = \ln C + \frac{4\pi N p'_a r_n^3}{3RT}\left(\ln p_{r_0}/p_\infty - \ln \frac{p'_a + 2\sigma/r_n}{p_\infty}\right)$$
$$+ \frac{8\pi N\sigma r_n^3}{3RT}\left(\ln p_{r_0}/p_\infty - \ln \frac{p'_a + 2\sigma/r_n}{p_\infty}\right) - \frac{4\pi N\sigma(p'_a + 2\sigma/r_n)^2 r_n^3}{3RTp'^2_a}$$
$$+ \frac{16\pi N\sigma^2(p'_a + 2\sigma/r_n) r_n}{3RTp'^2_a}.$$

Für $r = r_0$ wird $p'_\alpha + 2\sigma/r_0 = p_{r_0}$ und

$$\frac{p_{r_0}}{p'_\alpha} = 1 + 2\sigma/p'_\alpha r_0 = 1 - \frac{\varrho RT}{M p'_\alpha} \ln (p_{r_0}/p_\infty)$$

und daher $$\left(\frac{dZ_n}{dn}\right)_{r=r_0} = C \cdot e^{\frac{16\pi N\sigma^3}{3RTp'^2_\alpha} - \frac{16\pi N\sigma^3 M^2}{3R^3T^3\varrho^2 \ln^2 p_{r_0}/p_\infty}}.$$

Die Zahl der Keime, welche sekundlich pro Volumeneinheit entstehen, berechnen wir entsprechend aus der Beziehung

$$J = v_{n \to n+1} - v_{n+1 \to n} = \alpha p_{r_0} Z_n - \alpha(p'_\alpha + 2\sigma/r_{n+1}) Z_{n+1}.$$

Durch Gleichsetzung von $p'_\alpha + 2\sigma/r_{n+1}$ und $p'_\alpha + 2\sigma/r_n$ und Addition und Subtraktion von $\alpha(p'_\alpha + 2\sigma/r_n)Z_n$ zur rechten Seite erhalten wir

$$\frac{J}{\alpha} = Z_n[p_{r_0} - (p'_\alpha + 2\sigma/r_n)] - (p'_\alpha + 2\sigma/r_n)\frac{dZ_n}{dn}.$$

Für $r = r_0$ wird $(p'_\alpha + 2\sigma/r_0) = p_{r_0}$ und

$$J = -\alpha p_{r_0}(dZ_n/dn)_{r=r_0}.$$

Durch Einsetzen der Werte für α und $(dZ_n/dn)_{r=r_0}$ bekommen wir schliesslich für J den Ausdruck

$$J = C\frac{p_{r_0} \cdot N}{\sqrt{2\pi RTM}} \cdot e^{\frac{16\pi N\sigma^3}{3RTp'^2_\alpha}} \cdot e^{-\frac{16\pi N\sigma^3 M^2}{3R^3T^3\varrho^2 \ln^2 p_{r_0}/p_\infty}}$$

$$= C\frac{p_{r_0} N}{\sqrt{2\pi RTM}} \cdot e^{\frac{16\pi N\sigma^3}{3RTp'^2_\alpha}} \cdot e^{-F\cdot\sigma/3kT}.$$

Wir gelangen demnach auch hier zu einem Ausdruck für J, der weitgehend dem Ausdruck für die Bildung von flüssigen Tröpfchen aus übersättigter Dampfphase ähnelt. In diesem Fall enthält die Volmersche Grösse A noch eine e-Potenz, welche die Keimbildung begünstigt.

Zusammenfassung.

Indem wir von der Voraussetzung einer stationären Strömung bei konstanter Übersättigung ausgehen, geben wir eine kinetische Ableitung der Keimbildungsgeschwindigkeit für folgende drei Fälle: 1. Flüssigkeitskeime aus übersättigtem Dampf. 2. Kristallkeime (mit einfachem kubischem Gitter) aus übersättigtem Dampf. 3. Gaskeime aus überhitzter Flüssigkeit.

In allen drei Fällen enthält der Ausdruck für die Keimbildungsgeschwindigkeit den Faktor $e^{-F\sigma/3kT}$, wie es zuerst von Volmer angenommen wurde.

Sofia, Chemisches Institut (physikalisch-chemische Abteilung) der Universität.

Das elektrische Leitvermögen des Ag_2HgJ_4.

Ein Beitrag zur Frage nach dem Leitungsmechanismus in den gutleitenden festen Stoffen.

Von

J. A. A. Ketelaar.

(Mit 2 Textabbildungen.)

(Eingegangen am 29. 5. 34.)

Das elektrische Leitvermögen der α- und β-Modifikation des Ag_2HgJ_4 wurde bestimmt. Aus Überführungsmessungen ging hervor, dass reine Kationenleitung, und zwar vorwiegend durch die Silberionen, vorliegt. Gemäss der an anderer Stelle geäusserten Erwartung hat α-Ag_2HgJ_4 sich als eine Verbindung hoher Leitfähigkeit herausgestellt. Ausgehend von dem röntgenographischen Befunde einer „averaged structure" mit 25% Leerstellen für das Metallionengitter wurde die grosse Leitfähigkeit mit geringem Temperaturkoeffizienten als Folge des Fortfalls der Ablösungsenergie gedeutet. Diese Erklärung lässt sich ausdehnen auf die anderen gutleitenden Verbindungen wie α-AgJ und α-CuJ, und es ist zu erwarten, dass die Metallionen in diesen Verbindungen, wie in α-Ag_2HgJ_4, ein Gitter mit Leerstellen einnehmen, indem die Zahl der Metallionen im Elementarkörper geringer als die Zähligkeit ihrer Punktlage ist.

An anderer Stelle wurde vor kurzem[1]), anlässlich der röntgenanalytischen Bestimmung der Kristallstruktur der Hochtemperaturmodifikation des Ag_2HgJ_4 (und des isomorphen Cu_2HgJ_4), die Erwartung geäussert, dass diese Modifikation wegen des eigentümlichen Charakters des Kationengitters eine grosse elektrolytische Kationenleitfähigkeit aufweisen würde.

Die Kristallstruktur dieser Verbindung gehört nämlich, wie gezeigt wurde, zu den „averaged structures", indem Silber- und Quecksilberionen zusammen verteilt sind über eine Punktlage. Aus den beobachteten Intensitäten ging obendrein hervor, dass die drei Metallionen pro Elementarzelle gleichmässig verteilt sind über die vierzählige Punktlage eines flächenzentrierten kubischen Gitters. Die Jodatome befinden sich in kubischer dichtester Kugelpackung. Die Struktur ist die der Zinkblendemodifikation des AgJ (γ-AgJ) gleich, nur befindet sich in einem Punkte des Metallionengitters statt ein Ion Ag^+ im Mittel nur $^1/_4$ Hg^{2+}- und $^2/_4$ Ag^+-Ion und es sind $^1/_4$ dieser Gitterpunkte unbesetzt. Diese Struktur des α-Ag_2HgJ_4 (und des

[1]) Ketelaar, J. A. A., Z. Kristallogr. 87 (1934) 436.

α-Cu_2HgJ_4) bildet eines der wenigen Beispiele, wo das Vorkommen einer „averaged structure" mit teilweisen Leerstellen eindeutig gezeigt werden konnte. Auf Grund dieser Leerstellen wurde die obengenannte Erwartung über die Leitfähigkeit geäussert.

Zur Prüfung dieser Aussage wurden Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen an Ag_2HgJ_4[1]) veranstaltet. Leitfähigkeitsmessungen in der üblichen Weise an gepressten Pastillen des Silberquecksilberjodids ausgeführt, ergaben eine vollständige Bestätigung.

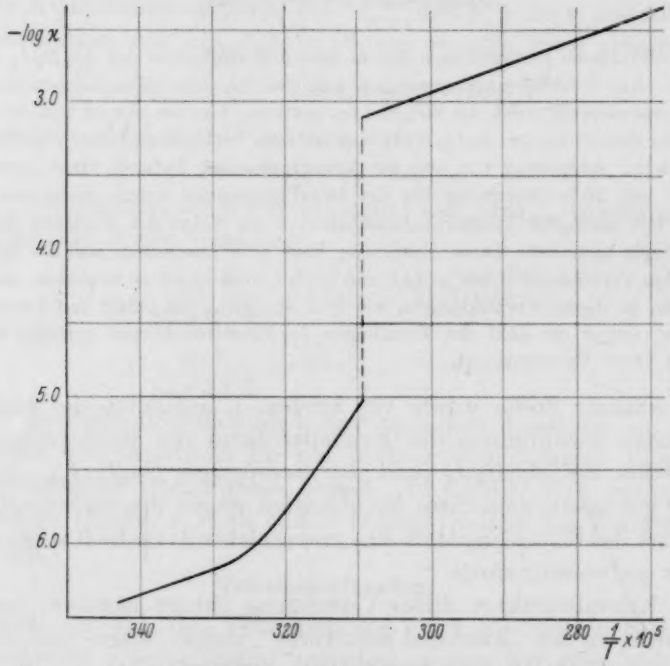


Fig. 1. Spezifische Leitfähigkeit von Ag_2HgJ_4.

In Fig. 1 und in Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Messungen einer Pastille angeführt. Die Übereinstimmung der Leitfähigkeitswerte einer Pastille bei steigender und fallender Temperatur liegt bei der Hochtemperatur- oder α-Modifikation innerhalb 1%, bei der β-Modifikation nur innerhalb 5%, im letzten Falle wohl infolge der

[1]) Cu_2HgJ_4 war zu einer Prüfung ungeeignet, weil es, wie die andere Kuprohalogenverbindungen im besonderen CuJ, eine überwiegende Elektronenleitung besitzt, was aus Überführungsmessungen hervorging.

Trägheit in der Einstellung des inneren Gleichgewichtes (siehe S. 331). Die spezifischen Leitfähigkeiten verschiedener Pastillen zeigten Abweichungen von maximal etwa 4% von dem Mittelwert.

Tabelle 1. Spezifische Leitfähigkeit von Ag_2HgJ_4.

Temperatur	$1/T \cdot 10^5$	$-\log \varkappa$	
18·5	343·1	6·412	β
22·7	338·2	6·318	
25·0	335·6	6·254	
31·3	328·6	6·221	
37·5	322·1	5·898	
42·5	317·0	5·528	
46·4	313·0	5·269	
49·9	309·7	5·009	
50·0	309·6	3·100	α
56·5	302·6	2·972	
65·4	295·5	2·842	
75·2	288·1	2·722	
79·1	284·1	2·630	
93·4	272·9	2·422	

Zur Feststellung der Art der Leitfähigkeit wurden Überführungsversuche bei 60° C ausgeführt. Ein typischer Versuch ist in Tabelle 2 dargestellt. Bei den verwendeten geringen Stromdichten unterblieb eine Bildung von Haarsilber vollständig, die Verwendung von Schutzelektrolyten war also überflüssig. In dem Temperaturgebiet zwischen 50° und 140° liessen sich vielleicht in manchen Fällen mit Vorteil Pastillen dieser Verbindung als Schutzelektrolyte bei Überführungsversuchen verwenden. Wegen des geringen Unterschiedes im Äquivalentgewicht des Silbers und des zweiwertigen Quecksilbers konnte ein etwaiger Anteil der Quecksilberionen an dem Stromtransport nur durch Analyse festgestellt werden, indem der Silberjodidgehalt einzelner

Tabelle 2.

Beispiel einer Überführungsmessung an α-Ag_2HgJ_4.
Temperatur 60°. Stromstärke 10 mA.

Versuchsanordnung	Gewichtsänderung	Änderung der Zusammensetzung
Ag-Anode	−90·7 mg	
Ag_2HgJ_4-Zylinder I	+ 0·4 „	+11·0 mg AgJ
Ag_2HgJ_4- „ II	− 0·6 „	+ 0·9 „ AgJ
Ag_2HgJ_4- „ III	− 0·1 „	± 0·0 „ AgJ
Ag_2HgJ_4- „ IV		+11·9 mg AgJ = 5·5 mg Ag
Ag_2HgJ_4- „ V	+89·7 „	
Pt-Kathode		
Ag im Coulometer	90·5 mg	

Pastillen bestimmt wurde. Dieser Anteil der Quecksilberionen stellte sich als sehr gering heraus, es betrug 6% der übergeführten Elektrizitätsmenge.

Der Übergang $\alpha \rightleftarrows \beta$ und die Leitfähigkeit der β-Modifikation.

Während die Leitfähigkeit der α-Modifikation sehr gut durch eine Formel $\varkappa = A e^{-B/T}$ dargestellt werden kann (Fig. 1), zeigt die Temperaturabhängigkeit des Leitvermögens der β-Modifikation ein anderes Verhalten, welches seine Erklärung findet durch eine nähere Diskussion des Überganges $\alpha \rightleftarrows \beta$.

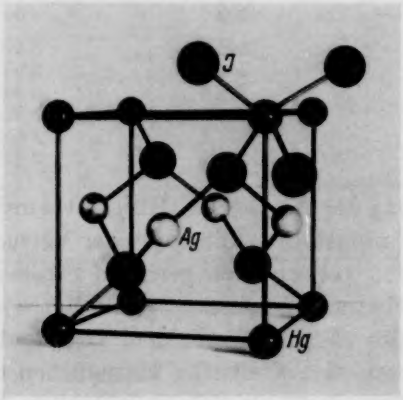


Fig. 2. Modell der Struktur von α-Ag_2HgJ_4.

In der bei Zimmertemperatur stabilen β-Modifikation sind die Jodatome, wie in der α-Modifikation in kubischer dichtester Kugelpackung angeordnet[1]). Statt der Verteilung dreier Ionen über eine vierzählige Punktlage eines flächenzentrierten Gitters liegt in der β-Struktur eine pseudo-kubische tetragonale Anordnung vor, indem die Quecksilberatome die Punktlage 0 0 0, die Silberatome die Punktlagen $0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}$ einnehmen. Die Abmessungen des Elementarkörpers, bedingt durch die Anordnung der Jodatome, zeigen jedoch keine oder nur eine sehr geringe Andeutung der tetragonalen Symmetrie

(β-Ag_2HgJ_4 $c/a = 1{\cdot}000$, β-Cu_2HgJ_4 $c/a = 1{\cdot}010$).

Infolge der fast unverletzten kubischen Symmetrie des Jodgitters wird der Energieunterschied zwischen den unbesetzten Gitter-

[1]) Ketelaar, J. A. A., Z. Kristallogr. **80** (1931) 190.

punkten $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ in den Basisflächenmitten und den durch Metallionen besetzten Eckpunkten und Seitenflächenmitten gering sein. Schon bei relativ niedriger Temperatur besteht eine gewisse Fehlordnung, welche mit steigender Temperatur rasch zunimmt, weil mit zunehmender Fehlordnung der geringe Energieunterschied zwischen zugelassenen und in der strengen β-Struktur verbotenen Gitterstellen noch abnimmt. In Fig. 1 kommt dieses Verhalten zum Ausdruck, indem die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur stark ansteigt, bis der Umwandlungspunkt bei 50·0° erreicht wird. Aus dieser Kurve folgt also, in Übereinstimmung mit der Beobachtung einer allmählichen Änderung der Farbe zwischen 45° und 50°, dass der Übergang $\alpha \rightleftarrows \beta$ teilweise kontinuierlich verläuft (die Farbe der β-Modifikation ist gelb, die der α-Modifikation rot).

Ausgehend von der α-Modifikation wird sich bei fallender Temperatur aus der unregelmässigen Verteilung der Quecksilber- und Silberionen das geordnete Gitter der β-Struktur bilden. Angesichts der relativ geringen Beweglichkeit der Metallionen unterhalb 50° ist es verständlich, dass es bei den Leitfähigkeitsmessungen an der β-Modifikation längere Zeit dauerte, bis sich ein Endwert eingestellt hatte; bei der α-Modifikation wurde dieser viel schneller erreicht[1]).

Die Ausführungen der Theorie der Allotropie von Smits[2]), nach welcher die Ursache der Allotropie in der Komplexität der Phasen d. h. im Vorkommen mehrerer „Molekülarten" (dieser Begriff soll weit aufgefasst werden) in einer Phase, zu suchen wäre, lassen sich leicht auf diesen Fall übertragen. Bei dem Ag_2HgJ_4 sind diese Pseudo-

[1]) Eine anfängliche erhöhte Leitfähigkeit, die von irreversibel gelösten Lockerionen hervorgerufen ist, nimmt durch Tempern bei Temperaturen $> 45°$ stark ab. Eine quantitative Diskussion der Leitfähigkeit der β-Modifikation wird in einer folgenden Arbeit erfolgen. (Zusatz bei der Korrektur). Nach freundlicher Mitteilung von Herrn A. Straub und R. Malotaux haben diese inzwischen das Ag_2HgJ_4 mit der von ihnen beschriebenen Apparatur (Rec. Trav. chim. **52** (1933) 275) zur calorimetrischen Analyse untersucht. Ihre Ergebnisse stimmen sehr gut mit den unserigen überein. Bei etwa 45° setzt ein deutlicher Anstieg der spezifischen Wärme ein, wodurch die kontinuierliche Änderung des inneren Gleichgewichtes bestätigt wird. Die verzögerte Einstellung der geordneten Verteilung der Metallatome bei dem Übergang $\alpha \rightarrow \beta$ äussert sich in einen erhöhten Energieinhalt der gebildeten β-Zustände. Ein ausführlicher Bericht wird an anderer Stelle erscheinen.

[2]) Smits, A., Die Theorie der Allotropie. Leipzig 1921.

komponenten die idealen Kristallstrukturen des α- und β-Ag_2HgJ_4[1]). Aus der oben gegebenen Darstellung des Mechanismus des Übergangs $\alpha \rightleftarrows \beta$ geht hervor, dass auch unterhalb des Umwandlungspunktes eine gewisse Fehlordnung herrscht, d. h. die β-Phase enthält einen gewissen Prozentsatz der α-Pseudokomponente neben der β-Pseudokomponente. Auch in der α-Modifikation oberhalb 50° dürfte vielleicht noch eine geringe Bevorzugung der in der α-Struktur (des reinen α-Pseudokomponent) gleichwertigen Gitterpunkte bestehen. Über die Geschwindigkeit, mit der sich das innere Gleichgewicht zwischen den beiden Pseudokomponenten einstellt, wurde schon oben eine Bemerkung gemacht.

Diskussion der Versuchsergebnisse an α-Ag_2HgJ_4 und des Leitungsmechanismus.

Die spezifische Leitfähigkeit des α-Ag_2HgJ_4 lässt sich im Temperaturgebiet zwischen 50° und 100° C streng durch eine Formel $\varkappa = A\,e^{-B/T}$ darstellen. Für die Konstanten erhält man im Mittel

$$A = 400, \quad B = 4300.$$

Durch Überführungsversuche wurde nachgewiesen, dass die Leitfähigkeit dieser α-Modifikation den Charakter einer reinen elektrolytischen Kationenleitfähigkeit besitzt und zwar überwiegt bei weitem der Anteil der Silberionen an dem Stromtransport (Tabelle 2).

Dem Absolutwert nach stellt das Leitvermögen dieses Stoffes in dem Temperaturgebiet zwischen 50° und 140° bei weitem den höchsten bisher bekannten Wert für rein elektrolytisch leitende feste Substanzen dar. Bei 50° beträgt sein Leitvermögen das 1600fache von dem des relativ gut leitenden γ-AgJ (Zinkblendemodifikation).

Wenn wir nur Gitterionenleitung betrachten und bipolare Leiter einfachheitshalber ausser Acht lassen, lässt sich die Leitfähigkeit rein elektrolytischer Leiter durch eine Formel $\varkappa = A\,e^{-B/T}$ wiedergeben. Wie schon von verschiedenen Seiten hervorgehoben, lassen sich diese rein elektrolytisch leitenden Verbindungen phänomenologisch in zwei Gruppen einteilen. Die eine umfasst die relativ schlecht leitenden Substanzen, deren Leitfähigkeit stark temperaturabhängig ist. Die Konstanten sind von der Grössenordnung $A = 10^6$ und $B = 10000$ bis

[1]) Es ist zu bedenken, dass die Pseudokomponenten und die Modifikationen oder Phasen begrifflich scharf zu unterscheiden sind. Die im Anschluss an Smits gewählte Bezeichnung der Pseudokomponenten mit α und β wäre deshalb vielleicht besser durch eine von der der Modifikationen abweichende zu ersetzen.

12000. Die zweite Gruppe enthält die gutleitenden Verbindungen, welche nur einen geringen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit besitzen. Die A-Werte sind hier $\sim 10^1$ bis 10^3, die Grössen $B \sim 1000$ bis 5000. In diese Klasse gehören ausser dem klassischen Beispiel eines Ionenleiters, dem α-AgJ, auch α-CuJ, α- und β-$CuBr$ und, wie aus Tabelle 3 hervorgeht, auch α-Ag_2HgJ_4.

Tabelle 3[1]). Leitfähigkeitskonstanten.

	A	B		A	B
γ-AgJ	$3 \cdot 10^6$	9550	α-AgJ	$0{\cdot}055 \cdot 10^2$	593
$AgCl$	$1{\cdot}5 \cdot 10^6$	11100	α-CuJ	$0{\cdot}25 \cdot 10^2$	2300
$AgBr$	$3 \cdot 10^6$	10300	α-$CuBr$	—	—
$TlCl$	$1{\cdot}6 \cdot 10^4$	10300	β-$CuBr$	$1{\cdot}3 \cdot 10^2$	3000
$TlBr$	$0{\cdot}5 \cdot 10^4$	9900	α-Ag_2HgJ_4	$4{\cdot}0 \cdot 10^2$	4300
			Aus der Diffusion:		
			α-AgJ	$0{\cdot}14 \cdot 10^2$	1128
			α-CuJ	$3{\cdot}88 \cdot 10^2$	3380

Die Deutung des Leitungsmechanismus stösst gerade bei diesen letzten Substanzen auf grosse Schwierigkeiten[2]). Im Folgenden wird der Versuch gemacht, diese Schwierigkeiten zu lösen, ausgehend von dem röntgenanalytischen Befunde und dessen Zusammenhang mit der Leitfähigkeit im Falle des α-Ag_2HgJ_4.

Nach den Ausführungen von JOFFE[3]), REINHOLD[4]) und WAGNER[5]) ist die Energie $E = B \cdot R$ in zwei Teile aufzuspalten: eine Ablösungsenergie E' und eine Aktivierungsenergie der Bewegung A. Nach den oben genannten Autoren wäre die Aktivierungsenergie auf etwa die Hälfte der Gesamtenergie E zu schätzen.

In Substanzen mit einem normalen Gitter wie z. B. der Zinkblendestruktur des γ-AgJ, stellt man sich im allgemeinen vor[6]), dass die Ionen, damit sie an dem Stromtransport teilnehmen können, sich als Zwischengitter- oder Lockerionen in einem um die Ablösungsenergie gegen den Grundzustand erhöhten Energiezustande befinden sollen. Im Metallionengitter des α-Ag_2HgJ_4 sind in diesem Gitter selbst jedoch

[1]) TUBANDT, G., in Handb. Exper. Physik (WIEN-HARMS) **12**, I, 442 und LANDOLT-BÖRNSTEIN. JOFFE, A. F., Conductibilité électrique des isolants solides et des semi-conducteurs. Paris 1934. [2]) JOST, W., Z. physik. Chem. (B) **6** (1929) 88. SMEKAL, A., Z. physik. Chem. (B) **6** (1929) 103. [3]) JOFFE, A., The Physics of Crystals. New-York 1928. [4]) REINHOLD, H., Z. Elektrochem. **39** (1933) 555. [5]) WAGNER, C., Z. Elektrochem. Diskussionsbemerkung zum Vorstehenden. [6]) Z. B. WAGNER, C., Z. Elektrochem. **39** (1933) 543.

ein Viertel der Gitterpunkte unbesetzt. Alle Ionen sind also befähigt an dem Stromtransport teilzunehmen, indem sie sich, ohne ihre Zugehörigkeit zu dem normalen Metallionengitter zu verlieren, über die Leerstellen hin bewegen können. Es besteht dann in diesem nur die auch im vorigen Falle vorhandene Aktivierungsenergie der Bewegung, welche mit der Überschreitung der Potentialberge zwischen den einzelnen Stellen des Gitters zusammenhängt. Die Konstante B der Leitfähigkeitsformel wird also in dem Falle einer Verbindung mit einer Kristallstruktur wie Ag_2HgJ_4, wegen des Fortfalls der Ablösungsenergie, nur etwa die Hälfte des in Substanzen mit normalen Gitter üblichen Wertes betragen. Dieser aber stellt gerade den Befund bei α-Ag_2HgJ_4 vor. Bei dieser Verbindung mit 25% Leerstellen im Kationengitter beträgt die Konstante $B = 4300$, während bei γ-AgJ, welches genau dieselbe Struktur hat, jedoch ohne Leerstellen, diese Konstante den Wert $B = 9550$ besitzt. Nach diesen Vorstellungen wäre bei α-Ag_2HgJ_4 in der Energie $E = B \cdot R$ nur eine Aktivierungsenergie der Bewegung enthalten, welche also 8600 kcal beträgt, während REINHOLD[1]) aus dem homogenen thermoelektrischen Effekt auf eine Aktivierungswärme im γ-AgJ von 9100 kcal schliesst.

Ausgehend von dem Zusammenhang zwischen Kristallstruktur und Leitfähigkeit bei α-Ag_2HgJ_4 scheint es einleuchtend, zur Deutung der hohen Leitfähigkeit mit geringem Temperaturkoeffizient, auch im Gitter des α-AgJ[2]) und α-CuJ ein Metallionengitter mit einem grossen Prozentsatz Leerstellen anzunehmen. Jedenfalls geht aus dem Befund bei α-Ag_2HgJ_4 klar hervor, dass eine Deutung des Leitfähigkeitsmechanismus unter Vernachlässigung etwaiger Eigentümlichkeiten der Kristallstruktur, wie dieses bisher stets im Falle des α-AgJ versucht worden ist, vielfach unmöglich sein wird. Gerade der enge Zusammenhang, welcher zwischen Kristallstruktur und Leitvermögen besteht, gestattete auf Grund der röntgenanalytischen Ergebnisse die richtige Voraussage der Grösse und des Charakters der Leitfähigkeit des α-Ag_2HgJ_4.

[1]) REINHOLD, H., Z. Elektrochem. **39** (1933) 555.

[2]) Zusatz bei der Korrektur. Eine inzwischen erschienene Arbeit von L. W. STROCK, Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 441, bestätigt diese Aussage für α-AgJ.

Amsterdam, Lab. für Allg. und Anorg. Chemie der Universität.
23. Mai 1934.

Über die Austauschbarkeit von Wasserstoffatomen in organischen Verbindungen mit den Wasserstoffatomen des Wassers.

Von

R. Klar.

(Eingegangen am 30. 6. 34.)

Die Wasserstoffatome im Natriumacetat, Aceton, Acetylaceton, Benzol, Formaldehyd und Acetaldehyd werden auf ihre Austauschbarkeit geprüft. Der Austausch wird in der Weise untersucht, dass schweres Wasser verschiedenen *D*-Gehaltes auf diese organischen Stoffe zur Einwirkung gebracht und danach durch geeignete Methoden wieder abgetrennt und bestimmt wird. Die Versuche haben ergeben, dass schweres Wasser mit Natriumacetat und Benzol nicht in Austausch tritt. Beim Acetaldehyd wird ein langsamer Austausch beobachtet. Im Formaldehyd, Aceton und Acetylaceton werden alle Wasserstoffatome ausgetauscht. Beim Aceton wird der Austausch in neutraler, alkalischer und in saurer Lösung untersucht und gefunden, dass die Austauschgeschwindigkeit in neutraler Lösung sehr klein, in saurer Lösung schneller und in alkalischer Lösung sehr schnell ist. Im Austauschgleichgewicht wird der *D*-Verteilungsquotient — definiert als Bruch aus dem *D*/*H*-Verhältnis im Austauschpartner (Zähler) und dem *D*/*H*-Verhältnis im Austauschwasser (Nenner) — etwas kleiner als Eins gefunden.

Versuche über die Austauschbarkeit der Wasserstoffatome zwischen Rohrzucker und Wasser[1]) hatten ergeben, dass sich die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen schnell mit den Wasserstoffatomen des Wassers austauschen, dagegen nicht die an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome. Da dieses Resultat nicht auf ganz hypothesenfreiem Wege abgeleitet war, schien es wünschenswert, es anderweitig zu erhärten. Ein besonders günstiger Fall für die Prüfung schien beim Aceton vorzuliegen, welches Keto-Enoltautomerie zeigt. Über diese Versuche, sowie solche mit Natriumacetat ist bereits kurz berichtet worden[2]). Sie bestätigen diese Auffassung.

Seitdem sind von anderer Seite diese Beobachtungen zum Teil unabhängig von uns gemacht und erweitert worden[3]).

[1]) Bonhoeffer, K. F. und Brown, G. W., Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 171. [2]) Bonhoeffer, K. F. und Klar, R., Naturwiss. **22** (1934) 45. [3]) Schwarz, K. und Steiner, H., Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 153. Halford, Anderson und Bates, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 491. Lewis, G. N. und Schutz, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 493. Hall, Bowden und Jones, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 750. Moelwyn-Hughes, E. A., Klar, R. und Bonhoeffer, K. F., Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 113.

In der vorliegenden Arbeit sollen nähere Angaben über die bereits veröffentlichten Austauschversuche mit Aceton und Natriumacetat gemacht werden, sowie einige neuere Ergebnisse mit anderen organischen Stoffen mitgeteilt werden[1]).

Soweit eine Gleichgewichtseinstellung des Austausches erreicht wurde, lassen die Versuche erkennen, dass die Verteilung von H und D im Wasser und im Austauschpartner nicht sehr verschieden ist. Aus dem D/H-Verhältnis im Ausgangswasser und dem des im Gleichgewicht befindlichen Austauschwassers lässt sich das D/H-Verhältnis im jeweiligen Austauschpartner berechnen. Ein Mass für die D-Verteilung zwischen Austauschpartner und Austauschwasser erhält man durch Division dieser Grössen:

$$D\text{-Verteilungsquotient} = \frac{D/H\text{-Verhältnis im Austauschpartner}}{D/H\text{-Verhältnis im Austauschwasser}}.$$

Versuche mit Wasser von geringem D-Gehalt.

Natriumacetat enthält eine CH_3-Gruppe, deren Wasserstoffatome ohne weiteres nicht austauschbar sein sollten. Die Möglichkeit einer kinetisch wirksamen, sehr schwachen Enolisierung ist allerdings von vornherein nicht abzulehnen. Die Versuche zeigten aber, dass sie, wenn überhaupt, dann nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Natriumacetat (p. a. Merck) wurde im Vakuum unter Erwärmung gut getrocknet. Eine Probe des trocknen Präparates wurde mit gewöhnlichem, destilliertem Wasser versetzt und letzteres durch Destillation im Vakuum wieder abgetrennt. Je eine Pyknometerbestimmung vor und nach der Trennung zeigte gute Übereinstimmung. Eine zweite und dritte Probe wurde mit schwerem Wasser von 0·5% D-Gehalt versetzt und auf die gleiche Art nach 1 Stunde wieder abgetrennt. Die Ergebnisse zeigen nur eine unbedeutende Abweichung der Werte für das Ausgangswasser und das „Reaktionswasser". Ein Austausch ist also nicht eingetreten.

Wasser	Pyknometerwerte	
	vor der Trennung	nach der Trennung
1. Probe (Blindversuch)	17·25020	17·25018
2. Probe $D:H=1:200$	17·25473	17·25468
3. Probe $D:H=1:200$	17·25476	17·25466

[1]) Vgl. auch Bonhoeffer, K. F., Z. Elektrochem. **40** (1934) 469.

Dieses Ergebnis wurde durch den Befund von G. N. Lewis und Schutz[1]) an freier Essigsäure bestätigt. Bei langer Einwirkung von schwerem Wasser auf Natriumacetat ist allerdings später von Hall, Bowden und Jones[2]) ein kleiner Austauscheffekt beobachtet worden. Es handelt sich hierbei jedoch um Versuche, die über mehrere Tage liefen und aus diesem Grunde nicht im Widerspruch zu den unsrigen stehen.

Im Gegensatz zu Natriumacetat ist das Aceton zu einer merklichen intramolekularen Umlagerung befähigt. Bei der Umlagerung der Ketoform in die Enolform wandert ein Wasserstoffatom einer CH_3-Gruppe zum Sauerstoffatom der CO-Gruppe, wobei eine Hydroxylgruppe gebildet wird, deren Wasserstoffatom austauschbar sein sollte. Durch die dauernde Abwechslung der Enol- mit der Ketoform sollten allmählich alle Wasserstoffatome bei Austausch an die Reihe kommen. Dazu besteht die Möglichkeit, die Bildung der Enolform katalytisch durch H-Ionenzusatz zu beschleunigen oder gar die Enolkonzentration durch Zusatz von Alkali zum Aceton—Wasser-Gemisch zu erhöhen, wodurch die Geschwindigkeit des Austausches beeinflusst werden sollte.

Die Versuche wurden folgendermassen ausgeführt: Reines, wasserfreies Aceton wurde mit Wasser gemischt und am Rückflusskühler gekocht; dabei wurde zum Teil in neutraler Lösung, zum Teil unter Zusatz von Säure oder Alkali gearbeitet. Dann wurde das Aceton an der Wasserstrahlpumpe abgedampft, das Wasser destilliert, zur Bindung eventuell vorhandener Acetonreste mit getrocknetem Natriumbisulfit versetzt und in einem Vakuumexsiccator unter vermindertem Druck in sorgfältig ausgeglühtes Chlorcalcium überdestilliert. Anschliessend wurde das Chlorcalcium durch Erhitzen im Vakuum entwässert, das Wasser selbst durch Destillation unter Zugabe von Permanganat gereinigt und im Pyknometer zur Wägung gebracht. Ein Blindversuch mit gewöhnlichem Wasser zeigte, dass die Abtrennung des Acetons vom Wasser vollständig war, einige Versuche mit Wasser 1:200 (ohne Aceton) zeigten bei raschem Arbeiten befriedigende Übereinstimmung untereinander und auch mit dem Ausgangswasser. Die Ergebnisse der Austauschversuche sind in den folgenden Tabellen wiedergegeben: Um ein Mass für den Austauschbetrag zu erhalten, sind jeder Tabelle „berechnete Endwerte" des

[1]) Lewis, G. N. und Schutz, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 493.

[2]) Hall, Bowden und Jones, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 750.

Austausches zugefügt, bei deren Berechnung der Affinitätsunterschied zwischen H und D bei beiden Verbindungen als gleich angesetzt ist.

Werden a g Aceton und b cm³ Wasser von 0·5% D-Gehalt gemischt, so werden $b \cdot 2/18$ g Wasserstoff ($D:H = 1:200$) mit $a \cdot 6/58$ g Wasserstoff aus dem Aceton vermischt zu einer Gesamtmenge von $a \cdot 6/58 + b \cdot 2/18$ Wasserstoff. Das D/H-Verhältnis 1:200 im Ausgangswasser müsste also unter der erwähnten Voraussetzung einem D/H-Verhältnis von $1:200\,\frac{a \cdot 6/58 + b \cdot 2/18}{b \cdot 2/18}$ im Austauschwasser entsprechen.

1. Es wurden jeweils 38 g Aceton mit 25 cm³ Wasser ($D:H = 1:200$) gemischt. In neutraler Lösung: langsamer Austausch.

Austausch nach Stunden:	0 (Ausgangswasser)	12	24	36
$D:H$-Verhältnis im Austauschwasser:	1:200	1:210	1:240	1:260

ber. Endwert: 1:485.

2. Desgleichen in alkalischer Lösung: schneller Austausch.

In $^1/_{50}$ norm. KOH nach:	0	5 Min.	3 Std.	6 Std.	In 0·3 norm. KOH nach 1 Stunde
$D:H$:	1:200	1:245	1:370	1:415	1:480

ber. Endwert: 1:485.

Der letzte als Beispiel angeführte Versuch mit stärkerer Alkalikonzentration zeigt die Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit vom Alkalizusatz.

3. Desgleichen in schwefelsaurer Lösung: deutlicher Austausch, jedoch langsamer als bei gleichem Alkalizusatz.

	Mit 1 norm. H_2SO_4	Mit 2 norm. H_2SO_4	
	nach 4 Std.	nach 6 Std.	nach 24 Std.
$D:H$:	1:250	1:360	1:400

ber. Endwert: 1:485.

4. Da die Bestimmung des Endwertes des Austausches zwecks Abschätzung der Affinitätsverhältnisse von H und D aus den vorigen Versuchen nur ungenaue Ergebnisse liefert, wurde der Anteil an 0·5%igem Wasser gegenüber dem Aceton verdreifacht. Eine 0·1 norm. alkalische Lösung (berechneter Endwert 1:290) wurde dreimal 24 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Bestimmung des Austauschwassers ergab den Wert 1:275. Dies besagt, dass die Affinitätsunterschiede von H und D bei Aceton und Wasser nicht sehr verschieden sind, D jedoch im Wasser etwas bevorzugt ist[1]). Die weiter unten

[1]) Zu demselben Resultat scheinen Halford, Anderson und Bates zu gelangen.

beschriebenen Austauschversuche mit Wasser von höherem *D*-Gehalt bestätigen dieses Ergebnis.

Alle diese Versuche mit Aceton zeigen, dass der Austausch der Wasserstoffatome über den Weg der Enolisierung erfolgt.

Ein weiterer Beweis dieser Behauptung ist in dem Ergebnis der Versuche mit Acetylaceton zu erblicken. Im Gegensatz zum Aceton, das in neutraler Lösung in verschwindend kleiner Enolkonzentration vorliegt, besteht das Acetylaceton zum grössten Teil in der Enolform. Es ist also, selbst in neutraler Lösung, beim Acetylaceton ein schneller Austausch der *H*-Atome gegen *D*-Atome zu erwarten. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass Acetylaceton mit schwerem Wasser (1:200) bei Raumtemperatur stark geschüttelt wurde. Darauf wurde der grösste Teil des Acetylacetons im Scheidetrichter vom Wasser getrennt; der Rest wurde durch Kupferacetat gefällt, abfiltriert, das überschüssige Kupferacetat mit Kaliumcarbonat umgesetzt, das Wasser im Vakuum abdestilliert und nach Zusatz von Permanganat durch Destillation aus Glas und dann aus Quarz gereinigt und zur Wägung gebracht. Die Ergebnisse entsprachen den Erwartungen:

	Ausgangswasser	Austauschwasser nach 1 Std.	Austauschwasser nach 24 Std
D:*H*:	1:200	1:330	1:325

Der wie vorher berechnete Endwert ist 1:345. Der Austausch ist also bereits nach 1 Stunde vollständig. Ähnlich wie beim Aceton ist auch im Falle des Acetylacetons der *D*-Gehalt im Wasserstoff des Acetylacetons kleiner als der entsprechende *D*-Gehalt im Wasser.

Versuche mit Wasser von höherem *D*-Gehalt.

Zu den folgenden Austauschversuchen mit Benzol, Acetaldehyd, Formaldehyd und Aceton wurde stärker angereichertes schweres Wasser verwendet. Der *D*-Gehalt des Ausgangswassers schwankt bei diesen Versuchen zwischen 5·1% und 11·7%. Die Bestimmungen des Austauschwassers wurden zum Teil nach der Pyknometermethode, zum Teil mit Hilfe der von A. und L. Farkas[1]) ausgearbeiteten Wärmeleitfähigkeitsmethode von Herrn O. Reitz durchgeführt.

Die Austauschversuche mit Benzol wurden so ausgeführt, dass das Benzol—Wasser-Gemisch zum Teil mit, zum andern Teil ohne Katalysator in Bombenröhren eingeschmolzen und in kochendem Wasser 14 Tage lang erhitzt wurde. Dann wurde das Benzol bei 0°

[1]) Farkas, A. und L., Proc. Roy. Soc. London (A) **144** (1934) 467.

im Vakuum abgedampft, das Wasser destilliert und im Pyknometer zur Wägung gebracht. Ein Blindversuch zeigte, dass die Methode zuverlässig arbeitete.

Wasser	Ausgangswasser (vor der Trennung)	Austauschwasser (nach der Trennung)
1. Blindversuch	7·85220	7·85214
2. ohne Katalysator	7·86856	7·86849
3. mit „	7·86856	7·86847

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass kein Austausch mit Benzol eingetreten war.

Zu den Untersuchungen von Acetaldehyd und Formaldehyd wurde Ausgangswasser mit 11·7 % *D*-Gehalt verwendet. Um eine Polymerisation des Acetaldehyds zu vermeiden, wurde in neutraler Lösung in einem Quarzgefäss gearbeitet. Die in bestimmten Zeitabschnitten entnommenen Gemischproben wurden auf folgende Weise getrennt: Der Acetaldehyd wurde bei 0° C mit der Wasserstrahlpumpe abgesaugt, das Wasser in ein Chlorcalciumrohr überführt, nochmals bei Zimmertemperatur scharf abgepumpt und nun das Wasser durch starkes Erhitzen des Chlorcalciums im Vakuum ausgetrieben und in einem mit flüssiger Luft gekühlten Schliffansatz kondensiert. Nach Passieren eines Verbrennungsofens wurde das Wasser an einem glühenden Wolframdraht zerlegt und der *D*-Gehalt mit Hilfe der Wärmeleitfähigkeitsmethode bestimmt. Die Ergebnisse beziehen sich auf einen Versuch bei Zimmertemperatur und lassen einen, wenn auch sehr langsamen so doch deutlichen Austausch erkennen. Die wiederum unter Annahme gleicher Affinität berechneten Endwerte ergeben sich in bezug auf das Aldehydwasserstoffatom zu 7·9 %, in bezug auf alle vier Wasserstoffatome zu 4 % *D*.

Austausch nach Stunden:	0	½	2	4	1·24	4·24	8·24	20·24
% *D*:	11·7	10·6	10·4	10·2	10·0	9·9	9·8	9·6

ber. Endwert: 7·9 % bzw. 4·0 % *D*.

Wie ersichtlich ist der Endwert des Austausches selbst nach einer Versuchsdauer von etwa 3 Wochen nicht annähernd erreicht worden.

Der Formaldehydaustausch wurde an einer 30 %igen Formalinlösung in 11·7 %igem Wasser beobachtet. Diese Lösung war durch Erhitzen von festem Paraform und Auflösung des entstandenen Formaldehyds in eisgekühltem Wasser hergestellt worden. Der Prozentgehalt an Formaldehyd wurde durch Titration mit Jod- und Thiosulfatlösung bestimmt. Die Abtrennung des Formaldehyds vom

Wasser geschah folgendermassen: Da sich beim Einengen von konzentrierten Formalinlösungen stets ein Teil des Formaldehyds zu Paraform polymerisiert, konnte durch einmalige Destillation schon ein grosser Teil des Aldehyds abgeschieden werden. Zur Bindung des Restes wurde das Destillat mit Natriumbisulfit versetzt und erwärmt, um die Bildung der Aldehyd—Bisulfit-Verbindung zu beschleunigen. Dann wurde ausgepumpt und das Wasser in einem tiefgekühlten Schliffansatz ausgefroren. Da das Natriumbisulfit nur sehr schwierig von seinem Kristallwasser (1 Mol) zu befreien ist, ohne sich zu zersetzen, und ausserdem durch den Gehalt eines leichten, austauschbaren Wasserstoffatoms schon an sich einen kleinen Effekt bewirken muss, wurde es zunächst in viel 11·7%igem Wasser umkristallisiert und möglichst gut getrocknet. Erst nach dieser Vorbehandlung wurde es zur Bindung des Formaldehyds benutzt. Es ist klar, dass trotz dieser Vorsichtnahme die Austauschversuche mit Formaldehyd mit einem kleinen Fehler behaftet sind, der jedoch, wie eine Überschlagsrechnung zeigt, noch innerhalb der Fehlergrenze der Wärmeleitfähigkeitsmethode liegt.

Austausch nach Stunden:	0	1	3	5	24	2·24	5·24	16·24
% *D*:	11·7	10·4	10·2	10·2	10·1	9·9	9·5	9·1 (?)

ber. Endwert: 9·3% *D*.

Der bei der Destillation zurückbleibende, polymerisierte Formaldehyd konnte durch Verbrennung zu Wasser und Kohlendioxyd auf seinen *D*-Gehalt untersucht werden. Es ergab sich im Falle des längsten Versuches (Gleichgewicht) 9·0% *D*.

Zum Schluss wurden die Austauschversuche mit Aceton in schwerem Wasser höherer Konzentration bei Zimmertemperatur wiederholt. Als Katalysator war dem Gemisch Kaliumcarbonat (1/30 norm.) zugegeben; die Abtrennung des Acetons geschah in diesem Falle nur durch Abpumpen bei 20° C, worauf das Wasser im Vakuum in einem Schliffansatz ausgefroren wurde. Zur Reinigung von noch spurenweise vorhandenem Aceton passierte es vor der Bestimmung einen Verbrennungsofen. Die Ergebnisse zweier Versuchsreihen seien als Beispiele wiedergegeben:

1. Austausch nach Stunden:	0	½	2	8	24	3·24	12·24
% *D*:	10·2	9·7	9·4	8·5	7·4	4·6	4·4

ber. Endwert: 4·1% *D*.

2. Austausch nach Stunden:	0	½	2	8	24	3·24	12·24
% *D*:	5·1	4·7	4·4	3·5	3·0		1·5

ber. Endwert: 1·33% *D*.

Der *D*-Verteilungsquotient ergibt sich im Falle des Acetons zu 0·87 als Mittel aus drei Versuchen; für Acetylaceton erhält man den Wert 0·88.

Herrn Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer bin ich für die Anregung und Förderung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet. Herrn O. Reitz danke ich für die Analyse der hochprozentigen Wasserproben mit Hilfe der Wärmeleitfähigkeitsmethode. Der Norsk Hydro Elektrisk Kvaelstofaktieselskab sei für die Überlassung von 200 Liter Elektrolytlauge mit 0·1 % *D*-Gehalt gedankt. Diese Lauge diente zur Herstellung des für die Versuche benötigten schweren Wassers und einer kleinen Menge reinen schweren Wassers.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie.

Stetiger Übergang und kritischer Punkt zwischen zwei festen Phasen.

Von

U. Dehlinger.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 6. 34.)

Diskussion der Druckabhängigkeit der Kopplung zwischen Gitterform und Fehlordnung bei *AuCu*. — Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes für die verschiedenen Drucke. — Ergebnis: Bei kleinen Drucken unstetiger, bei hohen stetiger Übergang zwischen regelmässiger und regelloser Atomverteilung.

Die Existenz eines kritischen Punktes zwischen einer festen und einer flüssigen Phase ist bekanntlich umstritten. Nur selten wurde bisher die Frage erörtert, ob auch zwischen zwei festen Phasen ein kritischer Punkt möglich sei; sie wird im allgemeinen[1]) ohne weiteres verneinend beantwortet, weil ein stetiger Übergang zwischen zwei Kristallgittern nicht denkbar sei. Nun haben aber die Untersuchungen über die Umwandlungskinetik von festen Metallphasen ineinander[2]) in vielen Fällen die Existenz stetiger Übergänge zwischen verschiedenartigen Kristallgittern erwiesen. Lassen sich Temperatur- und Druckgebiete finden, in welchen diese zunächst instabilen Übergangszustände im thermodynamischen Gleichgewicht sind, so ist auch die Existenz eines kritischen Punktes für solche Fälle sichergestellt. Dies soll im folgenden für den Übergang einer Phase mit vollkommen regelloser Verteilung zweier Atomarten in eine solche mit annähernd regelmässiger Verteilung (sogenannte Überstrukturphase), wobei ja immer eine Gitteränderung eintritt, insbesondere für den am besten bekannten Fall der Legierung *AuCu*, auf Grund der bei den kinetischen Studien gewonnenen Einblicke theoretisch durchgeführt werden. Dabei werden sich auch Beziehungen zu den in letzter Zeit häufiger beobachteten sogenannten Phasenumwandlungen zweiter Ordnung ergeben. Schliesslich soll untersucht werden, ob auch in anderen Fällen ähnliche Schlüsse erlaubt sind.

[1]) Vgl. van der Waals, Kohnstamm, Thermostatik I. Leipzig 1927. S. 146.
[2]) Siehe Dehlinger, U., Z. Physik **74** (1932) 267; Zusammenfassung auch: Metallwirtsch. **12** (1933) 207.

Wir behandeln im folgenden die Legierung Gold–Kupfer mit 50 Atomproz. Hier haben wir bei hoher Temperatur ein kubisch-flächenzentriertes Gitter mit vollständig regelloser Verteilung von Gold- und Kupferatomen, bei tiefen Temperaturen ein flächenzentriert-tetragonales Gitter, in dem die Atome mit geringer Fehlordnung, die durch den Fehlordnungsgrad α gekennzeichnet ist, regelmässig verteilt sind. Die Kinetik des Überganges zwischen diesen beiden Zuständen wurde röntgenographisch eingehend untersucht[1]). Die Umwandlungsgeschwindigkeit $d\alpha/dt$ wurde proportional zu der während der Umwandlung eintretenden Abnahme der freien Energie gesetzt[2]), wobei die freie Energie entsprechend dem aus den Röntgenuntersuchungen gewonnenen atomistischen Bild als

$$F = U_\alpha \alpha + 2\,\alpha RT \ln 2\,\alpha + (1-2\,\alpha) RT \ln (1-2\,\alpha) + U_\gamma \gamma - TS_\gamma \gamma \quad (1)$$

angesetzt wurde. Die Übereinstimmung der so gewonnenen kinetischen Kurven mit der Erfahrung bewies die Richtigkeit der Annahmen.

In (1) bedeuten α den von Wagner und Schottky[3]) eingeführten Fehlordnungsgrad, wobei $\alpha = 0$ vollständig regelmässiger Verteilung, $\alpha = {}^1/_4$ vollständig regelloser entsprechen, U_α die Fehlordnungsarbeit. Die Grösse

$$\gamma = \frac{c/a - (c/a)_0}{1 - (c/a)_0}, \quad (2)$$

wo c/a das jeweilige tetragonale Achsenverhältnis, $(c/a)_0$ dasselbe bei vollständig regelmässiger Atomverteilung ist, kennzeichnet die Gitterform; im kubischen Mischkristall ist sie gleich 1. U_γ ist die zur Änderung der Gitterform benötigte Energie, S_γ die beim Übergang von der tetragonalen zur kubischen Symmetrie eintretende Entropiezunahme[4]). Beide Grössen sind als positiv anzunehmen.

Grundlegend für das Verhalten des Stoffes ist die Abhängigkeit der Gitterform γ von der Fehlordnung α; diese Funktion ist nach den Röntgenuntersuchungen etwas verschieden, wenn α, inhomogen verteilt, die Reihe der kinetischen Übergangszustände durchläuft, und wenn α im Gleichgewicht durch Veränderung der Temperatur geändert wird. Es soll nun abgeleitet werden, dass auch bei Änderung des Druckes eine Änderung dieser Abhängigkeit in ganz bestimmter Richtung zu erwarten ist: Die Erfahrung hat gezeigt, dass, wenn

[1]) Dehlinger, U. und Graf, L., Z. Physik **64** (1930) 359. [2]) Dehlinger, U., Z. Physik **83** (1933) 832. [3]) Wagner, C. und Schottky, W., Z. physik. Chem. (B) **11** (1930) 163. [4]) Dehlinger, U., Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 45.

(beim Übergang des teilweise regelmässigen kinetischen Zwischenzustandes in den regelmässigen Endzustand) sich die Atomverteilung ändert, ohne dass das Achsenverhältnis sich ändert, auch die Dichte des Materials merklich konstant bleibt[1]). Nach dem BRAUN-LE CHATELIERschen Prinzip kann also a unmittelbar vom Druck nicht abhängen. Dagegen nimmt das spezifische Volumen ab, wenn das Achsenverhältnis c/a abnimmt; nach demselben Prinzip muss dann eine Erhöhung des Druckes eine Abnahme von c/a zur Folge haben. Es wird also die im Gleichgewicht bestehende Beziehung zwischen c/a bzw. γ und a durch Erhöhung des Druckes geändert. Eine etwas genauere Aussage über die Art dieser Abhängigkeit erlauben die Vorstellungen[1]), die man sich von den Elektronenverhältnissen in der tetragonalen Phase *AuCu* machen kann. Danach wird die Tetragonalität der Gitterform wesentlich bedingt durch „überzählige" Elektronen, die vom Goldatom herstammen, aber nur lose an dieses gebunden sind. Daher bildet sich, wenn nur wenige Atompaare Gold—Kupfer tetragonal eingeordnet sind, eine durch die Einordnung dieser überzähligen Elektronen bestimmte Polarisation aus, die die tetragonale Gitterform hervorruft und die nicht mehr beträchtlich zunimmt, wenn die Atompaare vollends alle eingeordnet werden. So erhält man bei normalem Druck die in Fig. 1 durch die Kurve a gegebene Abhängigkeit zwischen dem Achsenverhältnis c/a und der Fehlordnung α, wie sie für kinetische Übergangszustände röntgenographisch beobachtet wurde und auch für den Gleichgewichtszustand anzunehmen ist. Wenn nun bei sehr hohen Drucken das Achsenverhältnis, wie oben gezeigt, immer mehr abnehmen muss, so ist ein natürlicher Endpunkt dafür der Wert 0·7 desselben, bei dem das Gitter innenzentriert kubisch ist; die tetragonale Atomverteilung des *AuCu* geht dann ohne weiteres in die sogenannte Caesiumchloridstruktur über. Da dieses Gitter keiner überzähligen Elektronen mehr bedarf, so heisst das, dass durch hohen Druck die Wirksamkeit dieser Elektronen herabgemindert wird. Haben wir aber noch eine Fehlordnung der Atome im Gitter, so wird durch diese ja eine tetragonale Symmetrie gegeben, also die Wirksamkeit der überzähligen Elektronen in der Nähe der innenzentrierten Struktur unterstützt. Daher wird bei hohen Drucken die Abhängigkeit der Gitterform von der Fehlordnung nach Kurve c in Fig. 1 verlaufen. Dazwischen muss einmal eine Kurve b liegen, bei der diese Abhängigkeit annähernd linear ist.

[1]) RÖHL, H., Z. Physik **69** (1931) 311.

Diese Überlegungen sind an das Vorhandensein von „überzähligen" Bindungselektronen geknüpft, d. h. von Elektronen, die nicht für das allgemeine Elektronengas und für die Koordinationsbildung erster Sphäre benötigt werden. Wie früher an Hand des experimentellen Materials gezeigt wurde[1]), sind für die letzteren Terme gerade 3/2 Bindungselektronen pro Atom notwendig und es ist z. B. bei *CuPd* gerade diese Zahl von Bindungselektronen vorhanden. In diesem letzteren Fall haben wir also keine Elektronen,

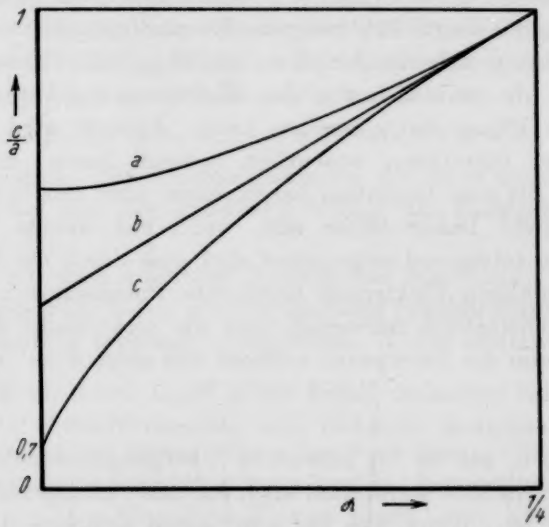


Fig. 1. Formen der Abhängigkeit des Achsenverhältnisses vom Fehlordnungsgrad. Von *a* über *b* nach *c* steigender Druck.

die zur Stabilisierung einer tetragonalen Vorzugsrichtung verwandt werden können, daher wird hier die Beziehung zwischen a und c/a bei allen Drucken so verlaufen wie Kurve *a* in Fig. 1. Die im folgenden für *AuCu* geschilderten stetigen Übergänge im Gleichgewicht sind daher hier nicht zu erwarten; vermutlich steht damit im Zusammenhang, dass auch kinetisch bisher ein stetiger Übergang nicht gefunden wurde[2]), also wohl durch eine sehr grosse Hysterese, wie sie bei starker Durchkrümmung der Kurve *a* in Fig. 1 zustande kommt[3]), verhindert wird.

[1]) Dehlinger, U., Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 45. [2]) Nach freundlicher persönlicher Mitteilung von Herrn L. Graf. [3]) Z. B. beim Martensit, siehe Dehlinger, U., Z. Physik **74** (1932) 267.

Aus den in Fig. 1 gegebenen verschiedenen Zusammenhängen sind nun nach (2) die verschiedenen Abhängigkeitsarten von α als Funktion von γ zu bilden und in (1) einzusetzen. Die thermodynamischen Gleichgewichtszustände erhält man dann für die einzelnen Temperaturen, wenn man aus (1)

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha} = 0 \tag{3}$$

setzt. Die Frage ist dann, in welcher Weise das aus (3) erhaltene α von T abhängt. Wir führen die Diskussion für die drei verschiedenen

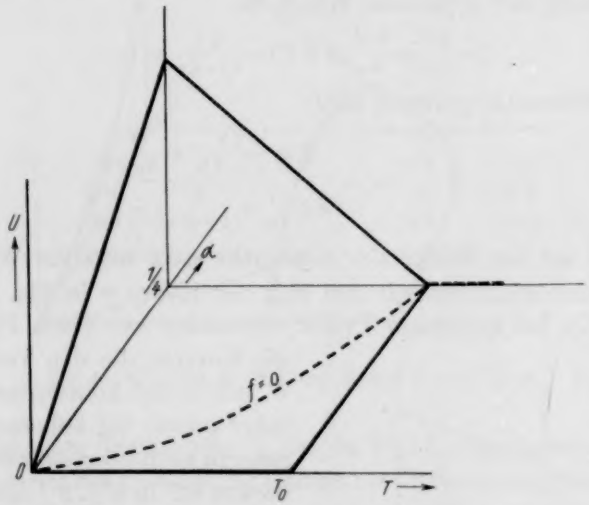


Fig. 2. Abhängigkeit der Grösse U von Fehlordnung und Temperatur. Fall der Kurve b von Fig. 1.

Zusammenhänge zwischen α und γ bzw. c/a der Fig. 1 gesondert graphisch durch und beginnen mit dem Fall b eines linearen Zusammenhanges. In Fig. 2 ist dafür als Funktion von T und α die Grösse

$$U = U_\alpha \alpha + U_\gamma \gamma - T S_\gamma \gamma$$

aufgetragen; Fig. 3 gibt den Verlauf von

$$F = U + 2\alpha R T \ln 2\alpha + (1-2\alpha) R T \ln (1-2\alpha)$$

mit α. Wie man leicht sieht, fällt das Minimum von F nach $\alpha = {}^1/_4$, wenn

$$\frac{\partial U}{\partial \alpha} = 0 ,$$

also wenn die Temperatur

$$T = T_0 = \frac{U_\alpha + U_\gamma \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha}}{S_\gamma \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha}} \tag{4}$$

wird. Da α nicht grösser als $^1/_4$ werden kann, hat für alle höheren Temperaturen F seinen kleinsten Wert für $\alpha = ^1/_4$. Es ist also nach der in Fig. 1 gestrichelt eingezeichneten Kurve bis zur Temperatur T_0 eine allmählich wachsende teilweise Fehlordnung im Gleichgewicht, von da ab eine vollständig regellose Verteilung der zwei Atomarten. Die Gleichung der genannten Kurve ist

$$f = \frac{\partial F}{\partial \alpha} = \frac{\partial U}{\partial \alpha} + RT \ln \frac{2\alpha}{1-2\alpha} = 0 . \tag{5}$$

Ihr Differentialquotient wird

$$\frac{d\alpha}{dT} = -\frac{\frac{\partial f}{\partial T}}{\frac{\partial f}{\partial \alpha}} = -\frac{R \ln \frac{2\alpha}{1-2\alpha} + \frac{\partial^2 U}{\partial \alpha \partial T}}{RT\left(\frac{1}{\alpha} + \frac{2}{1-2\alpha}\right) - \frac{\partial^2 U}{\partial \alpha^2}} . \tag{6}$$

Dabei hat der Zähler des Ausdrucks stets negative Werte.

Zweitens behandeln wir den Fall der Kurve a in Fig. 1, so wie er bei $AuCu$ bei normalem Druck vorhanden ist. Nach Fig. 4 sind die Kurven, die den Verlauf von U mit α bei konstanter Temperatur geben, bei höheren Temperaturen nach oben gekrümmt; der daraus wie in Fig. 3 folgende Verlauf von F mit α ist in Fig. 5 für einzelne Temperaturen dargestellt: Bei tiefen Temperaturen hat F wie in Fig. 3 ein Minimum, bei einer bestimmten höheren Temperatur T_g ist der Wert von F im Minimum gerade gleich dem bei $\alpha = ^1/_4$, bei noch höheren Temperaturen liegt der letztere Wert tiefer. Bei der Temperatur T_g und nur bei dieser ist also das teilweise geordnete Gitter im Gleichgewicht mit dem vollständig regellosen; bei höheren Temperaturen ist allein das letztere stabil. Wir haben also im Gleichgewicht eine Abhängig-

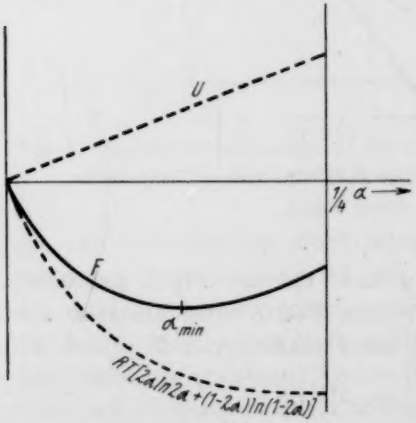


Fig. 3. Zustandekommen des Minimums von F bei linearem Verlauf von U mit α (Kurve b von Fig. 1).

keit der Fehlordnung α von der Temperatur, wie sie durch die in Fig. 4 gestrichelt eingezeichnete Kurve dargestellt ist, und daher zwei verschiedene Phasen, eine tetragonale und eine kubische, die bei der bestimmten Temperatur T_g ineinander übergehen[1]).

Wie in Fig. 4 angedeutet, lässt sich die Kurve mit Gleichung (5) über T_g nach höheren T hinaus fortsetzen. Schliesslich tritt bei

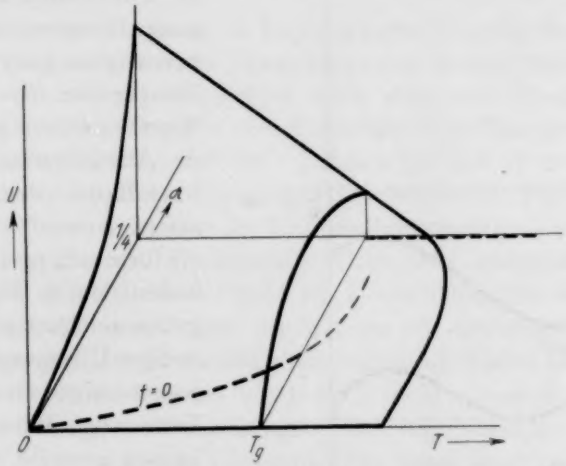


Fig. 4. Wie Fig. 2. Fall der Kurve a von Fig. 1.

einer bestimmten Temperatur T_e der in Fig. 5 angedeutete Fall ein, dass gleichzeitig mit (5) auch der Nenner des Differentialquotienten (6), das ist die Grösse

$$\frac{\partial f}{\partial \alpha} = \frac{\partial^2 F}{\partial \alpha^2} = RT\left(\frac{1}{\alpha} + \frac{2}{1-2\alpha}\right) + \frac{\partial^2 U}{\partial \alpha^2} \tag{7}$$

zu Null wird. Bei noch höheren Temperaturen ist kein Minimum von F mehr vorhanden.

Diese Verhältnisse sind nur möglich, wenn die Grösse in (7) genügend stark negativ ist, d. h. wenn die Kurve a in Fig. 1 genügend nach unten gekrümmt ist. Nimmt mit wachsendem Druck diese Krümmung und damit der Absolutwert von $\partial^2 U/\partial \alpha^2$ allmählich ab, so rücken die Temperaturen T_g und T_e in Fig. 5 immer mehr zusammen,

[1]) G. Borelius [Ann. Physik **20** (1934) 57] glaubt aus der Tatsache, dass kinetisch ein stetiger Übergang der Gitterform gefunden wurde, ohne weiteres schliessen zu dürfen, dass auch im Gleichgewicht ein solcher besteht. Wie schon öfters betont wurde, ist das durchaus unbegründet. Anmerkung bei der Korrektur.

gleichzeitig rückt das Minimum immer mehr gegen $\alpha = 1/4$. Bei einer bestimmten Krümmung wird dann der Fall eintreten, dass die Grösse (7) mit $\alpha = 1/4$ für dieselbe Temperatur T_k zu Null wird, für die nach (5) $\alpha = 1/4$ wird. Nach (6) mündet dann die Kurve (5) der teilweise regelmässigen Verteilung mit einer zur Ordinatenachse parallelen Tangente in die der regellosen Verteilung entsprechende Gerade ein. Dieser Fall ist offensichtlich an einen ganz bestimmten Druck p_k und an eine ganz bestimmte Temperatur T_k gebunden. Wird der Druck grösser, also die Absolutgrösse der negativen Krümmung kleiner gemacht, so wird der Wert von (7) für $\alpha = 1/4$ positiv und wir haben den in Fig. 2 und 3 gekennzeichneten Fall des stetigen Überganges zwischen regelmässiger und regelloser Verteilung. Wird der Druck kleiner gemacht als p_k und damit der Absolutwert der Krümmung grösser, so haben wir die Verhältnisse der Fig. 5 und damit einen unstetigen Übergang bei einer Temperatur T_g, die etwas kleiner als T_k ist.

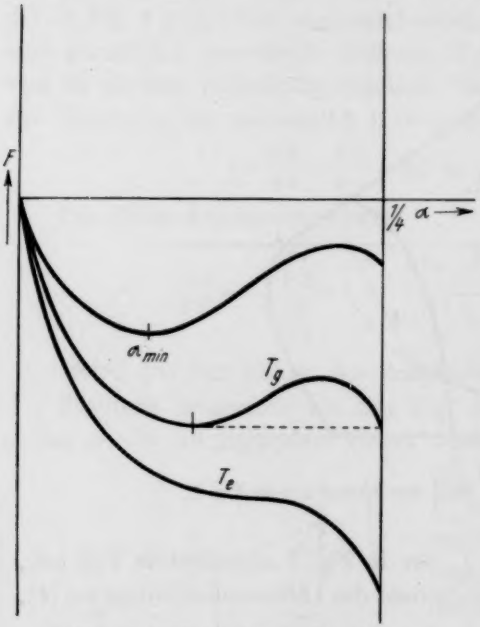


Fig. 5. Fall der Kurve *a* in Fig. 1.
Bei tieferen Temperaturen ein Minimum, bei T_g zweiphasiges Gleichgewicht, oberhalb T_e kein Minimum mehr.

Der Druck p_k und die Temperatur T_k sind also kritische Grössen. Zeichnen wir die bekannten, in ein p, T-Diagramm eingetragenen VAN DER WAALSschen Kurven für den Übergang flüssig—gasförmig in ein v, T-Diagramm um, so sehen wir leicht, dass auch in diesem klassischen Fall eines kritischen Punktes das bei tieferer Temperatur stabile, zum kritischen Druck gehörende Isobarenstück mit vertikaler Tangente in das bei höherer Temperatur stabile einmündet.

Bei weiterer Abnahme der Krümmung mit steigendem Druck erhalten wir den schon oben in Fig. 2 und 3 behandelten Fall eines linearen Verlaufes von U, hierauf einen (bei nicht zu tiefen Tempera-

turen) stets positiven Wert der Krümmung von U, wie er der Kurve c von Fig. 1 entspricht. Dabei bleiben die Verhältnisse der Fig. 2 und 3 mit ihrem stetigen Übergang zwischen regelmässiger und regelloser Verteilung durchweg bestehen, wobei nach (6) mit steigendem Druck der Winkel, mit dem die Kurve (5) bei $\alpha = {}^1/_4$ in die der vollständig regellosen Verteilung entsprechende Gerade einmündet, immer flacher wird.

Dieser stetige Übergang im letztgenannten Druckgebiet ist nichts anderes als eine sogenannte Phasenänderung zweiter Ordnung[1]), die allgemein dadurch gekennzeichnet wird, dass am Übergangspunkt keine Wärmetönung, dagegen eine Unstetigkeit im Temperaturverlauf der spezifischen Wärme auftritt. Dabei zeigt sich in unserem Fall wie auch in den sonstigen, experimentell untersuchten Fällen, dass die spezifische Wärme unterhalb des Umwandlungspunktes stark ansteigt. Wie man aus unseren Überlegungen leicht sieht, entspricht der Annäherung an den kritischen Punkt ein Unendlichwerden derselben.

Experimentell wurde bei *AuCu* stets ein unstetiger Übergang nach Art der in Fig. 4 gestrichelt eingezeichneten Kurve beobachtet[2]); der Einfluss höheren Druckes wurde noch nicht untersucht. Dagegen deuten die Röntgenuntersuchungen der regelmässigen Verteilung *FeAl*[3]) auf einen stetigen Übergang hin, wenn auch die dafür genaueren Widerstandsmessungen in diesem Fall noch fehlen. Nach unseren Rechnungen genügt die im kinetischen Fall bei Metallen und Legierungen fast immer gefundene Stetigkeit des Überganges zwischen verschiedenartigen Gittern nicht, um auch im Gleichgewicht eine solche Stetigkeit zu ermöglichen, sondern es ist dazu notwendig, dass innerhalb des Gitters einzelne Bauelemente genügend unabhängig voneinander ihre Konfiguration in Richtung auf die Umwandlung hin ändern können. Dass es auch im Kristallgitter solche Elemente gibt, hat sich in letzter Zeit unter anderem beim Studium der freien Drehbarkeit gezeigt. Die vorliegende Mitteilung soll darauf hinweisen, dass es ausser diesen drehbaren Radikalen auch andere Bauelemente, ins-

[1]) Ehrenfest, P., Proc. Acad. Amsterdam **36** (1933) 153. Zuletzt: Clusius, K. und Terlick, A., Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 313. Auf die Beziehung des dort als ebensolche Phasenänderung aufgefassten Sprungpunktes der Supraleitfähigkeit zu den im vorliegenden behandelten Übergängen wurde schon hingewiesen von Dehlinger, U., Naturwiss. **21** (1933) 607. [2]) Grube, G. und Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **201** (1931) 41. [3]) Bradley, A. J. und Hope, R. A. H., Proc. Roy. Soc. London **136** (1932) 272.

besondere Metallelektronen, gibt, die zu stetigen Übergängen führen können. Auch die Frage, ob zwischen einer festen und einer flüssigen Phase ein kritischer Punkt möglich sei, erhält dadurch eine neue Beleuchtung. Es deutet ja eine Reihe von Tatsachen darauf hin[1]), dass im flüssigen Zustand oberhalb des Schmelzpunktes noch Spuren des Kristallgitters vorhanden sind, die erst bei höheren Temperaturen verschwinden und die vielleicht einen stetigen Übergang zum festen Zustand ermöglichen können.

Zusammenfassung.

1. Bei den Röntgenuntersuchungen der Umwandlungskinetik von festen metallischen Phasen wurden fast immer stetige Übergänge zwischen verschiedenartigen Kristallgittern gefunden.

2. Die Frage, ob diese stetigen Übergänge auch im thermodynamischen Gleichgewicht möglich sind, wird für den Fall der Umwandlung kubisch-tetragonal der Überstruktur *AuCu* theoretisch untersucht.

3. Auf Grund der früher untersuchten Elektronenverhältnisse in dieser Legierung wird abgeleitet, dass die Kopplung zwischen der Regelmässigkeit der Atomverteilung und dem tetragonalen Achsenverhältnis hier vom Druck abhängen wird.

4. Die Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts, bei der die Einführung eines von der Gittersymmetrie abhängenden Entropieglieds wichtig ist, ergibt, dass bei niederen Drucken ein unstetiger, bei hohen Drucken ein stetiger Übergang und dazwischen ein kritischer Punkt zu erwarten ist.

5. Dieser stetige Übergang ist eine sogenannte Phasenänderung zweiter Ordnung.

[1]) Siehe Dehlinger, U., Erg. d. exakt. Naturwiss. **10** (1931) 372; Donat, E. und Stierstadt, O., Ann. Physik **17** (1933) 897.

Stuttgart, Röntgenlaboratorium an der Technischen Hochschule.

Untersuchungen über Oberflächengrösse und Gitteränderungen kristallisierter Salze nach der Emaniermethode von Hahn.

Von

F. Strassmann.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, chemisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 11. 7. 34.)

Die aus dem Emaniervermögen berechnete Oberfläche von Bariumnitrat wird mit der unter dem Mikroskop ausgemessenen Oberfläche verglichen. Es wird aus der Änderung des Emaniervermögens von Salzgemischen auf eine Reaktion im festen Zustand geschlossen.

In einer Reihe früherer Arbeiten[1]) über die Verwendung radioaktiver Methoden bei chemischen Untersuchungen ist gezeigt worden, dass man für besondere Fragen der Strukturuntersuchungen häufig mit Vorteil die Emaniermethode anwenden kann, wenn es gelingt, die Emanation liefernden Atomarten oder deren Muttersubstanzen in dem zu untersuchenden Stoff homogen zu verteilen. Die drei isotopen Emanationen sind radioaktive Edelgase, die aus ihrer Muttersubstanz durch Aussendung eines α-Teilchens entstehen, wobei die entstehenden Restatome, die Emanationen, einen Rückstoss erleiden, der ihnen eine gewisse Eigengeschwindigkeit erteilt. Aus einer Substanz, die z. B. Radium in homogener Verteilung enthält, wird Radon aus der Oberfläche und den angrenzenden Schichten infolge des Rückstosses zu einem bestimmten Teil entweichen. Das in tiefer gelegenen Gitterschichten entstehende Radon dagegen wird normalerweise festgehalten werden. Treten aber Änderungen im Gitterzustand ein, so ist gleichzeitig auch eine Änderung der Abgabe von Radon zu erwarten. Die Emaniermethode ist also offenbar in hohem Masse befähigt, Änderungen des Gitterzustandes und der Oberfläche erkennen zu lassen und unter Umständen quantitative Aussagen über die Grösse der beobachteten Oberflächen zu ermöglichen. Um zu quantitativen Aussagen zu kommen, bestimmt man bei diesen Untersuchungen das

[1]) Hahn, O., Naturwiss. **17** (1929) 296. Hahn, O. und Müller, H., Glastechn. Ber. **7** (1929) 380. Müller, H., Z. physik. Chem. (A) **149** (1930) 257. Strassmann, F., Naturwiss. **19** (1931) 502.

Emaniervermögen (EmV) der Substanz, wobei unter EmV das Verhältnis der freiwillig entweichenden Emanation zur insgesamt gebildeten Emanation verstanden ist.

1. Vergleich der mikroskopisch ausgemessenen Oberfläche von Bariumnitrat mit der aus dem EmV errechneten Oberfläche und Nachweis einer Diffusion von Radon in Bariumnitrat.

Es soll gezeigt werden, wie man aus dem experimentell ermittelten EmV Rückschlüsse auf die Oberflächengrösse der emanierenden Substanz ziehen kann. Entweicht das Radon aus den Grenzschichten nur durch den praktisch zeitlos wirkenden Rückstoss, so ist das gefundene EmV der Oberfläche direkt proportional. Kommt aber auch noch Diffusion des Radons aus der Substanz in Betracht, so muss der Betrag an Radon, der durch Diffusion entweicht, ermittelt werden. Im vorliegenden Fall konnte gezeigt werden, dass man in der Tat mit einer gewissen Diffusion des Radons zu rechnen hat.

Die Untersuchungen wurden an Bariumsalzen ausgeführt, da Bariumsalze mit Radiumsalzen Mischkristalle bilden, das Radium also homogen innerhalb der Masse des Bariumsalzes verteilt werden kann. Aus einer heissgesättigten radiumhaltigen Lösung von Bariumnitrat wurde durch schnelles Abkühlen unter ständigem Rühren Barium-Radiumnitrat zur Kristallisation gebracht. Das Salz wurde kurz gewaschen, bei 120° bis 130° getrocknet und sofort in einer Anzahl Röhrchen geeigneter Form eingeschlossen. Unter der Annahme, dass das EmV nur durch die Oberflächengrösse und den momentan wirkenden Rückstoss bedingt ist, müsste sich aus den Messungen für verschieden lange gelagerte Präparate stets derselbe Gleichgewichtswert für je 1 g Substanz errechnen lassen, unabhängig vom Alter des Präparats. Für den Fall einer Diffusion von Radon aus den Kristallen heraus ist zu beachten, dass der in der Zeiteinheit durch Diffusion entweichende Betrag an Radon abhängig ist vom Konzentrationsgefälle des Radons im Kristall. Im vorliegenden Fall steigt der Gehalt an Radon im Kristall von 0 % (zur Zeit der Kristallisation) bis praktisch zur Gleichgewichtsmenge (nach mehreren Wochen). Im vollständigen radioaktiven Gleichgewicht muss sich also eine Diffusion am stärksten auswirken. Wie man aus der Tabelle 1 ersieht, steigen die aus den Messungen an verschieden alten Präparaten errechneten Aktivitätswerte für vollständiges radioaktives Gleichgewicht bis zu einem konstanten Endwert an, der praktisch schon

nach einigen Tagen erreicht wird. In Fig. 1 sind die Ergebnisse der Tabelle 1 graphisch dargestellt. Bei der Angabe des Alters der Präparate wurde das Ende der Kristallisation als Nullzeit gewählt.

Tabelle 1. Nachweis einer Diffusion von Radon in Bariumnitrat bei 20° C.

Nr. der Probe	Einwaage in g	Alter der Probe in *d*	Aktivität gemessen	Nachgebildetes Radon in Proz. des Gleichgew.	Aktivität/1 g für vollst. Gleichgewicht
1	0·2621	0·82	17·45	14·2	496
2	0·2547	1·83	35·00	28·7	510
3	0·2798	2·85	61·15	40·7	551
4	0·3085	4·82	100·7	58·4	578
5	0·3325	5·82	124·5	65·3	611
6	0·2471	8·82	116·0	79·9	616
7	0·2760	14·95	154·7	93·7	618
1	0·2621	15·0	151·0	93·8	610
3	0·2798	16·0	160·2	94·8	626
8	0·2553	34·0	154·0	99·8	621

Für die Nullzeit ergab sich durch graphische Extrapolation ein Aktivitätswert von 434.

Aus Gründen der Zeitersparnis war bei der Herstellung der Präparate auf die Gewinnung von Fraktionen gleichen Korndurchmessers verzichtet worden. Die Werte der Tabelle 1 sind daher untereinander

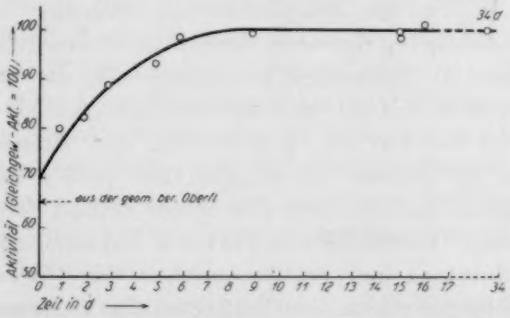


Fig. 1.

nicht streng vergleichbar. Trotzdem sind offensichtlich die aus den Messungen an den verschiedenen Proben ausreichenden Alters errechneten Gleichgewichtsaktivitäten konstant. Präparate, die indessen erst einen geringen Bruchteil der Gleichgewichtsmenge Radon enthalten, liefern bei der Messung erheblich geringere Aktivitätswerte.

Die daraus errechneten Gleichgewichts-Aktivitätswerte unterscheiden sich von dem Endwert um etwa 30 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde der Gleichgewichtswert von 620 in Fig. 1 mit 100 bezeichnet und die übrigen Werte entsprechend umgerechnet.

Das Ergebnis zeigt, dass beim Bariumnitrat offenbar ein Teil des Radons durch Diffusion entweicht. Durch diese Annahme erklärt sich zwanglos das starke Ansteigen der errechneten Gleichgewichtswerte und wenn die in Fig. 1 ausgeführte zeichnerische Extrapolation auf die Nullzeit zulässig ist, dann entspricht der Aktivitätswert zur Zeit Null der nur durch Rückstoss und Oberflächengrösse bedingten Aktivität.

Da es sich um ein Präparat handelte, dessen Gesamt-Emanieraktivität/1 g 374000 war, entspricht seine gemessene Emanieraktivität von 620 (in Fig. 1 mit 100 bezeichnet) einem EmV von 0·166 % und seine Aktivität von 434 (bzw. 70) einem EmV von 0·116 %. 0·05 % der im Gleichgewicht vorhandenen Menge Radon entweichen also durch Diffusion aus den Kristallen (über die diesem kleinen Betrag entsprechende Schichtdicke siehe weiter unten).

Unter der Annahme homogener Verteilung der aktiven Substanz ist im folgenden der Versuch gemacht, das sich aus der äusseren Oberfläche der Kristalle ergebende EmV zu berechnen. Unter dem Mikroskop wurden an 2000 Kriställchen je zwei Kanten ausgemessen. Es handelte sich in der Hauptsache um Oktaeder und Tetraeder. Unter Berücksichtigung des beim Auszählen ermittelten Verhältnisses von Oktaedern zu Tetraedern errechnete sich die Oberfläche von 2000 Körnern zu $0{\cdot}1814\,cm^2$ und ihr Volumen zu $1{\cdot}532 \cdot 10^{-4}\,cm^3$ mit einem Gewicht von $4{\cdot}97 \cdot 10^{-4}\,g$ ($d = 3{\cdot}24$). Zur bequemeren Berechnung wurden die Körner in Gruppen mit je $5\,\mu$ Kantendifferenz geteilt. 1 g dieses Bariumnitrat-Präparates enthält demnach $402 \cdot 10^4$ Körner mit einer Oberfläche von $365\,cm^2$. Bei homogener Verteilung der aktiven Substanz und bei Abwesenheit von Diffusion muss das EmV einer Substanz gleich dem Verhältnis des Volumens der emanierenden Schicht zum Gesamtvolumen sein. Das Volumen der emanierenden Schicht ist gleich dem Produkt aus Oberfläche und $^1/_4$ der maximalen Rückstossweite, wie M. Heckter[1]) durch eine einfache Rechnung dargelegt hat. Exakt gültige Beziehungen zwischen Rückstossweite und Zusammensetzung der bremsenden Schicht sind zwar

[1]) Heckter, M., Glastechn. Ber. **12** (1934) 156.

nicht bekannt, doch kann man aus der wenigstens für feste Substanzen in erster Annäherung gültigen Beziehung: $d \cdot r / Am = d' \cdot r' / Am'$, in der d, Am und r Dichte, mittleres Atomgewicht der emanierenden Substanz und die Reichweite der betreffenden Emanation bedeuten, oder aus ähnlichen Beziehungen die Rückstossweite errechnen, wenn sie in einer Substanz bestimmter Zusammensetzung bekannt ist. In der bereits erwähnten Arbeit hat M. Heckter die Oberflächen von Glasgriess nach der Emaniermethode bestimmt und dabei unter anderem auch die Rückstossweiten von Radon und Thoron in Glas der Zusammensetzung $Na_2O \cdot CaO \cdot 6\,SiO_2$ mit dem mittleren Atomgewicht 20·8 und der Dichte 2·490 experimentell ermittelt und für Radon zu $339 \cdot 10^{-8}$ cm bestimmt. Für Bariumnitrat mit der Dichte 3·24 und dem mittleren Atomgewicht 29·04 wäre nach der oben angegebenen Beziehung die Reichweite der Emanationsatome $364 \cdot 10^{-8}$ cm. Daraus errechnet sich für das unter dem Mikroskop ausgemessene Bariumnitrat ein EmV von 0·1075 %. Gefunden wurden durch Extrapolation, wie wir gesehen haben, 0·116 %.

Unter Annahme würfelförmiger Molekeln errechnet sich die Kantenlänge einer Bariumnitratmolekel zu $5{\cdot}1 \cdot 10^{-8}$ cm. Die Rückstossweite von $364 \cdot 10^{-8}$ cm entspricht also 71·5 Molekelschichten. Nach dem oben gesagten entweicht aus diesen 71·5 Schichten ebensoviel Radon wie aus 17·9 Schichten entweichen würde, wenn diese zu 100 % emanieren würden. Nach Fig. 1 entweicht also durch Diffusion aus dem untersuchten Bariumnitrat soviel Radon, wie bei vollständigem Gleichgewicht in 7·7 Molekelschichten enthalten ist. Die Schichten, deren Radon sich in der Hauptsache an der Diffusion beteiligt, enthalten aber infolge des Rückstosses im Minimum nur noch 50 % der Gleichgewichtsmenge Radon und da nicht zu erwarten ist, dass das gesamte in diesen Grenzschichten enthaltene Radon nach aussen diffundiert, so wird sich das Radon von mindestens 15 Schichten an der Diffusion beteiligen.

Bei homogener Verteilung der aktiven Substanz und bei Abwesenheit von Diffusion ist für jeden Stoff das EmV proportional der Oberfläche. M. Heckter hat aus ihren Ergebnissen an Glas eine Beziehung zwischen Oberfläche und EmV von der Form: $0 = 9{\cdot}88 \cdot 10^4 \cdot \frac{\text{EmV}}{Am}\,\text{cm}^2/1\,\text{g}$ abgeleitet, die mindestens für isotrope Stoffe gültig sein dürfte. Diese Beziehung wurde im folgenden zur Kontrolle der aus den Messungen errechneten Oberfläche benutzt. Es ergab sich dabei für Bariumnitrat

mit einem EmV von 0·116 % (ohne Diffusion, erhalten durch zeichnerische Extrapolation) und einem mittleren Atomgewicht von 29·04 $0 = 9{\cdot}88 \cdot 10^4 \cdot 0{\cdot}116/29{\cdot}04 = 394\ \text{cm}^2/1\ \text{g}$ (aus den Messungen berechnet: 365 cm^2).

In Anbetracht der Ungenauigkeit der Ausmessung und der nur angenäherten Gültigkeit der Reichweitebeziehung ist die Übereinstimmung in den Oberflächen- bzw. EmV-Werten recht befriedigend.

Wie bereits erwähnt, wurde zur Berechnung der Oberfläche der auf die Nullzeit extrapolierte EmV-Wert benutzt. Die damit verbundene Unsicherheit könnte vermieden werden, wenn eine Diffusion der Emanation aus dem Inneren des Salzes nicht stattfände. Das lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit erreichen, wenn man zur Aktivierung der zu untersuchenden Substanz Thorium X an Stelle von Radium benutzt. Das aus dem Thorium X entstehende Thoron hat eine Halbwertszeit von nur 54·5 Sekunden, gegenüber 3·81 *d* beim Radon, so dass eine merkliche Diffusion im Falle des Thorons ausgeschlossen sein dürfte.

Für sehr schwach emanierende Thorium X-Präparate konnte eine Bestimmung des absoluten EmV bisher nicht einwandfrei ausgeführt werden. Erst im Laufe einer anderen Untersuchung gelang es, eine brauchbare Methode zur Bestimmung auch sehr kleiner EmV-Werte für Thoron auszuarbeiten. Ihre eingehende Beschreibung erfolgt in der nachstehenden Arbeit. Das mittels des Thorons bestimmte EmV einer Substanz ist aber auch bei Abwesenheit von Diffusion nicht ohne weiteres gleich dem EmV-Wert für Radon, da die verschieden grossen Rückstossweiten von Thoron und Radon berücksichtigt werden müssen. Nach Literaturangaben[1]) verhalten sich die Rückstossweiten wie die Reichweiten der α-Strahlen der zugehörigen Muttersubstanz. Da für ein und dieselbe Substanz nun bei gleicher Oberfläche die EmV-Werte für Radon und Thoron sich verhalten müssen wie die Rückstossweiten, so folgt daraus:

$$\text{EmV}_{(\text{Radon})} = \frac{3{\cdot}39}{4{\cdot}35} \cdot \text{EmV}_{(\text{Thoron})} = 0{\cdot}779\ \text{EmV}_{(\text{Thoron})}.$$

($r_{\alpha_{\text{Radium}}} = 3{\cdot}39$ cm und $r_{\alpha_{\text{Thorium X}}} = 4{\cdot}35$ cm in Luft von 760 mm und 15° C.)

Bei gleichzeitiger Verwendung von Radium und Thorium X ergibt sich hieraus die Möglichkeit, den Betrag der Diffusion von Radon

[1]) Rutherford, Chadwick und Ellis, Radiations f. radioactive Subst. 2. Aufl. S. 154. Handb. d. Physik XXII/2. S. 242.

zu ermitteln. Man bestimmt dazu das EmV für Thoron und errechnet daraus das EmV für Radon nach obiger Beziehung. Ausserdem bestimmt man experimentell das EmV für Radon. Die Differenz zwischen dem gefundenen und dem berechneten EmV-Wert für Radon gibt direkt den Betrag an Radon, der durch Diffusion entwichen ist. Vorausgesetzt ist natürlich wieder, dass beim Thoron eine Diffusion nicht stattgefunden hat.

2. Nachweis einer Reaktion im festen Zustand.

Die in einer früheren Veröffentlichung[1]) mitgeteilten Beobachtungen über die Änderung des EmV mit dem Gitterzustand wiesen auf die Möglichkeit der Beobachtung von Reaktionen im festen Zustand mittels der Emaniermethode hin. Im folgenden sind einige Ergebnisse wiedergegeben, die den Verlauf einer Reaktion im festen Zustand erkennen lassen. Es handelte sich um das System Bariumnitrat—Kaliumnitrat. Bariumnitrat bildet mit Radiumsalzen Mischkristalle, Kaliumnitrat dagegen nicht. Bariumnitrat bildet mit Kaliumnitrat einerseits das Doppelsalz $Ba(NO_3)_2 \cdot 2\,KNO_3$ mit 56·4 % Bariumnitrat, andererseits ein Eutektikum mit 29·53 % Bariumnitrat. Das Eutektikum wurde durch Schmelzen von radiumhaltigem Bariumnitrat mit Kaliumnitrat hergestellt und dann gepulvert. Zur Herstellung des Doppelsalzes wurde ein feingepulvertes Gemisch entsprechender Zusammensetzung von radiumhaltigem Bariumnitrat mit Kaliumnitrat mit einer an beiden Salzen gesättigten Lösung überschichtet und bei 20° bis 25° C häufig umgerührt. Nach 2 bis 3 Tagen wurde das entstandene Doppelsalz durch Zentrifugieren in Bromoform—Xylol-Gemischen geeigneter Dichte von den geringen Beimengungen der nicht in Reaktion getretenen Komponenten befreit. Von allen Präparaten wurde nunmehr das EmV für Radon gemessen. Es war bei Zimmertemperatur für das gepulverte Eutektikum 8·1 %, für das Doppelsalz 1·1 %, für das verwendete Bariumnitrat 0·3 %. Es ist offenbar, dass zumindest im Fall des Eutektikums der Durchmesser des einzelnen Bariumnitratkornes ganz erheblich kleiner sein musste, als der Korndurchmesser des untersuchten Bariumnitrats, und auch im Fall des Doppelsalzes ist der Art der Herstellung nach anzunehmen, dass es sich um Aggregate kleinerer Kriställchen handelt. Es war deshalb zu erwarten, dass die EmV-Werte von Eutektikum und Doppelsalz über dem des Bariumnitrates lagen; immerhin sind die gefundenen Werte

[1]) Strassmann, F., loc. cit.

überraschend hoch, so dass wenigstens beim Eutektikum eine andere Erklärung für das hohe EmV gefunden werden muss. In früheren Untersuchungen war gezeigt worden, dass oberhalb des halben absoluten Schmelzpunktes (0·5 T_s) das EmV einfacher Salze plötzlich stark zunimmt. Nach TAMMANN ist oberhalb von 0·5 T_s mit einer Gitterauflockerung zu rechnen, und es ist denkbar, dass ähnliches auch für Stoffgemische mit definiertem Schmelzpunkt gilt. Das Eutektikum schmilzt bei 279° C und die Messtemperatur von etwa 20° C entspricht etwa 0·53 T_s. Der dieser Temperatur entsprechende EmV-Wert könnte also bereits auf dem steil ansteigenden Ast der Temperatur-EmV-Kurve liegen, was allerdings eine merkliche Ionenbeweglichkeit schon bei Zimmertemperatur voraussetzen würde.

Wenn sich auch mit Präparaten verschiedener Herstellungsart reproduzierbare Werte nicht erhalten liessen, so deuten doch die in den folgenden Tabellen 2 und 3 auszugsweise wiedergegebenen Messzahlen einer Probe auf die Richtigkeit der für das hohe EmV oben gemachten Annahme hin. In Tabelle 2 ist die Abhängigkeit des EmV von der Temperatur, in Tabelle 3 die Änderung des EmV in Abhängigkeit vom Alter der Präparate angegeben.

Tabelle 2. Änderung des EmV des Eutektikums (Bariumnitrat—Kaliumnitrat) mit der Temperatur.

$t°$ C	Einschlussdauer in d	% EmV
−40	1	0·6
0	4	4·6
+20	20	8·1
+200	4	32·0

Tabelle 3. Änderung des EmV des Eutektikums (Bariumnitrat—Kaliumnitrat) bei konstanter Temperatur mit der Zeit.

$t°$ C	Einschlussdauer in d	% EmV
+20	14	8·1
+20	194	3·2
+20	510	1·3
+200	4	32·0
+200	6	13·8
+200	8	12·2
+200	11	9·8

In Tabelle 2 ist das starke Ansteigen der EmV-Werte mit der Temperatur unverkennbar, wenn man auch nach den Erfahrungen an einfachen Salzen oberhalb von 0·5 T_s einen noch steileren Anstieg

hätte erwarten dürfen. Die Zahlen der Tabelle 3 machen eine merkliche Ionenbeweglichkeit schon bei Zimmertemperatur wahrscheinlich. Das Absinken der EmV-Werte mit der Zeit erklärt sich zwanglos durch den Ablauf einer Reaktion im festen Zustande, die zum Doppelsalz $Ba(NO_3)_2 \cdot 2\,KNO_3$ führt.

Diese Annahme konnte experimentell bestätigt werden. Die Proben, deren EmV auf etwa 1% gesunken waren, wurden fein zerrieben und mit Bromoform und Bromoform—Xylol-Gemisch zentrifugiert. Sie konnten in zwei Fraktionen zerlegt werden, deren eine fast frei von Bariumionen war, deren andere 56·2 bis 56·8% Bariumnitrat enthielt, entsprechend der Zusammensetzung des Doppelsalzes.

Es ist anzunehmen, dass der hier qualitativ beobachtete Verlauf einer Reaktion im festen Zustand unter günstigeren Bedingungen (Ausschaltung von Diffusionseffekten durch Verwendung von Thorium X) auch zu quantitativen Ergebnissen führen kann.

Zusammenfassung.

Die Versuche haben ergeben, dass die aus dem Emaniervermögen berechnete Oberfläche von Bariumnitrat mit der unter dem Mikroskop ausgemessenen Oberfläche in befriedigender Übereinstimmung steht. Dabei konnte eine merkliche Diffusion der Emanation aus den Bariumnitratkristallen nachgewiesen werden. Für das Eutektikum Kaliumnitrat—Bariumnitrat konnte mit Hilfe der Emaniermethode der Verlauf einer Reaktion im festen Zustand bei Zimmertemperatur beobachtet werden.

Herrn Prof. Dr. O. Hahn, in dessen Institut diese Arbeit ausgeführt wurde, möchte ich für seine zahlreichen Anregungen und sein förderndes Interesse auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Mein bester Dank gilt auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, deren Unterstützung mir die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte.

Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Gitterstruktur und Gasdurchlässigkeit organischer Salze nach der Emaniermethode von HAHN.

Von

F. Strassmann.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, chemisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 11. 7. 34.)

An einfachen Beispielen wird gezeigt, dass das Emaniervermögen in charakteristischer Weise von der Struktur der Salze abhängt. Es konnte eine neue Methode zur Bestimmung des Emaniervermögens für Thoron ausgearbeitet werden, die selbst bei sehr kleinem Emaniervermögen anwendbar ist.

In der voraufgehenden Arbeit wurde am Beispiel des Bariumnitrats gezeigt, dass die aus dem Emaniervermögen (EmV) unter Berücksichtigung des sogenannten radioaktiven Rückstosses berechnete Oberfläche mit der mikroskopisch ermittelten Oberfläche der gleichen Kriställchen in recht befriedigender Übereinstimmung steht, dass sich aber gleichzeitig eine sicher nachweisbare Diffusion des Radons aus den Kriställchen bemerkbar macht. Dieser zusätzliche Diffusionseffekt erstreckt sich bei dem heteropolaren Salz aber nur auf wenige Molekelschichten.

Anders liegen die Verhältnisse bei den von H. MÜLLER[1]) untersuchten Zeolithen. Entsprechend ihrer besonderen inneren Struktur, die ja ihr „zeolithisches" Verhalten bedingt, ist das EmV solcher Zeolithe trotz kleiner äusserer Oberfläche erstaunlich hoch. Für ähnliche Beobachtungen an anderen kristallisierten Substanzen erschienen die Bariumsalze organischer Säuren am geeignetsten. Bariumsalze wurden auch in diesem Fall gewählt, um die Sicherheit für eine homogene Verteilung der Emanation entwickelnden Radiumisotope in der zu untersuchenden Substanz zu haben. Es wurden also von Monocarbonsäuren, Dicarbonsäuren und cyclischen Säuren Bariumsalze hergestellt, durch Umkristallisieren gereinigt und dann schliesslich

[1]) MÜLLER, H., Z. physik. Chem. (A) **149** (1930) 257.

aus radiumhaltiger Lösung auskristallisiert. Schon in einer früheren Arbeit[1]) waren einige vorläufige Beobachtungen über das EmV von organischen Bariumsalzen mitgeteilt worden. In Tabelle 1 sind einige Bariumsalze einbasischer Fettsäuren mit Angabe ihrer Dichte und ihres EmV aufgeführt. Die Zahlen der Spalte 4 sollen weiter unten erörtert werden.

Tabelle 1. EmV von Bariumsalzen einbasischer Fettsäuren.

Substanz	$(C_x)_2$	d_{25}	rel. Oberfl./1 g*	% EmV
Bariumacetat . .	$(C_2)_2$	2·482	1·00	3—4
Bariumpropionat	$(C_3)_2$	1·993	1·25	17—18
Bariumbutyrat .	$(C_4)_2$	1·885	1·32	60—65
Bariumisobutyrat	$(C_4)_2$	1·728	1·44	70
Bariumcapronat .	$(C_6)_2$	1·594	1·56	96
Bariumpalmitat .	$(C_{16})_2$	1·226	—*)	100

*) Es handelt sich beim Palmitat um ein Präparat mit sehr viel kleinerem Korndurchmesser, das nicht mit den anderen verglichen werden konnte.

Die Zahlen der Tabelle zeigen, dass tatsächlich der Einfluss der Oberfläche auf die Grösse des EmV-Wertes stark zurücktritt gegenüber den früher untersuchten Salzen anorganischer Säuren. Man sieht vielmehr, dass die EmV-Werte mit zunehmender Kettenlänge der Molekeln überraschend schnell ansteigen, so dass ein bestimmender Einfluss der Konstitution auf das EmV äusserst wahrscheinlich gemacht wird. Zunächst liessen sich allerdings noch einige Einwendungen gegen eine solche Annahme machen. Um bei den einzelnen Präparaten für je 1 g annähernd gleiche Oberflächen zu erhalten, wurde stets eine Fraktion von etwa 200 μ Kantenlänge abgetrennt. Die untersuchten Salze treten aber in den verschiedensten Kristallformen auf (derbe Kristalle, feine Nadeln, Blättchen, mikrokristalline Pulver), wodurch die Beurteilung der Ergebnisse sehr erschwert wird. Immerhin sind im vorliegenden Fall wenigstens die Kristallpulver von Bariumacetat, -propionat und -isobutyrat in bezug auf Form und Grösse der Körner recht gut miteinander vergleichbar. Nun ist zwar bei gleicher Form und bei gleichem Durchmesser der Körner die Oberfläche für je 1 g noch abhängig von der Dichte der betreffenden Substanz, doch gibt dieser Einfluss der Dichte auf die Grösse der Oberfläche keine ausreichende Erklärung für die hohen EmV-Werte. In

[1]) Strassmann, F., Naturwiss. **19** (1931) 502.

Spalte 4 der Tabelle 1 sind unter der allerdings nur sehr angenähert zutreffenden Annahme gleicher Formen und Durchmesser der Körner die „relativen Oberflächen/1 g" ausgerechnet; dabei ist die Oberfläche von Bariumacetat gleich Eins gesetzt worden. Wie man sieht, ist die Oberflächenänderung infolge verschiedener Dichte ziemlich gering und kann nicht zur Erklärung der hohen EmV-Werte herangezogen werden. Nun ist in der voranstehenden Arbeit gezeigt worden, dass die Grösse der EmV-Werte von der Rückstossreichweite des Radons abhängt, und es wäre denkbar, dass die Reichweite des Radons und damit das EmV der Substanz von der Dichte der Kristalle abhängig ist, zumal in Tabelle 1 der Eindruck erweckt wird, dass mit abnehmender Dichte der Präparate das EmV steigt. Die Messungen der EmV-Werte von zahlreichen Salzen verschiedener Dichte, die im Laufe dieser Arbeit ausgeführt worden sind, lassen aber klar erkennen, dass auch dieser Eigenschaft kein entscheidender Einfluss auf das EmV zukommt. In Tabelle 2 sind auszugsweise einige dieser Salze ihrer Dichte nach geordnet aufgeführt unter Angabe ihrer EmV-Werte.

Tabelle 2. Unabhängigkeit des EmV von der Dichte.

Substanz	$d_{25°}$	% EmV
Essigsaures Barium	2·482	3
Benzoesaures Barium	2·001	5
o-Oxybenzoesaures Barium	2·000	1
Propionsaures Barium	1·993	17
β-Methyladipinsaures Barium	1·910	80
p-Aminobenzoesaures Barium	1·892	16
Rhodanwasserstoffsaures Barium	1·890	1
Buttersaures Barium	1·885	63
m-Aminobenzoesaures Barium	1·857	8
p-Xylolsulfonsaures Barium	1·788	3
Isobuttersaures Barium	1·728	70
o-Toluylsaures Barium	1·723	10

Ein Vergleich der Tabellen 1 und 2 zeigt deutlich, dass das EmV jedenfalls vom Absolutwert der Dichte unabhängig ist. Nur bei Bariumsalzen homologer Säuren wird man im allgemeinen sagen können, dass der Stoff mit der geringsten Dichte das grösste EmV haben wird.

In Tabelle 1 nimmt mit steigender Kettenlänge der Molekeln nicht nur die Dichte, sondern auch die Härte der Kristalle ab. Es war zu untersuchen, ob ein Zusammenhang zwischen dem EmV und der

Härte der emanierenden Substanz sich feststellen liess. In Tabelle 3 sind einige Substanzen mit Angabe ihrer Dichte, ihrer EmV-Werte und mit orientierenden Angaben ihrer Härte aufgeführt.

Tabelle 3. Unabhängigkeit der EmV-Werte von der Härte der Substanz.

Substanz:	$d_{25°}$	Härte der Kristalle	% EmV
Capronsaures Barium	1·549	weiche Blättchen	96
Buttersaures Barium	1·885	„ „	63
m-Nitrobenzoesaures Barium .	1·927	sehr weiche Nadeln	1·5
Bariumthiosulfat	3·332	sehr weiche Blättchen	1·3
Isobuttersaures Barium	1·728	sehr harte Kristalle	70
o-Xylolsulfonsaures Barium . .	1·747	harte Kristalle	55

Schon diese wenigen Beispiele zeigen deutlich, dass irgendein erkennbarer Einfluss der Härte auf das EmV nicht vorhanden ist. Die in Tabelle 1 angegebenen hohen EmV-Werte sind also offenbar in der Hauptsache durch die Struktur der Fettsäuren bzw. ihrer Salze bedingt, und es findet bei ihnen eine Diffusion des Radons aus dem Kristallgitter statt, ähnlich wie bei den Zeolithen.

In der voraufgehenden Arbeit wurde auf die Möglichkeit der Bestimmung der Diffusion bei gleichzeitiger Verwendung von Radium und Thorium X hingewiesen. An einigen in Tabelle 1 bereits aufgeführten Präparaten wurden dementsprechend Bestimmungen des EmV für Thoron durchgeführt. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 4 wiedergegeben, die ausserdem die EmV-Werte für Radon enthält. Die Zahlen in Spalte 4 sollen weiter unten besprochen werden.

Tabelle 4. Vergleich der EmV-Werte für Radon und Thoron.

Substanz	% EmV_{Tn}	% EmV_{Rn}	% EmV_{Rn} ber.
Bariumpropionat	3	17	2·35
Bariumbutyrat	12	63	9·36
Bariumcapronat	68	96	53·1
Bariumpalmitat	100	100	78·0

Infolge der grösseren Rückstossreichweite des Thorons müssen die EmV-Werte für Radon kleiner sein als die EmV-Werte für Thoron, vorausgesetzt, dass weder beim Radon noch beim Thoron eine Diffusion stattfindet. In Spalte 4 sind die aus der Beziehung:

$$EmV_{(Radon)} = \frac{r_{\alpha(Radium)}}{r_{\alpha(Thorium\ X)}} \cdot EmV_{(Thoron)}$$

berechneten Werte für Radon angegeben, die den Werten für Thoron in Spalte 2 entsprechen würden. Ein Vergleich der Spalten 3 und 4 zeigt also klar, dass beim Radon eine starke Diffusion stattfinden muss, doch sind die Zahlen nicht quantitativ zu werten, da die EmV-Werte für Thoron beim Bariumpropiniat und -butyrat sicher sehr ungenau sind. Ihre Bestimmung erfolgte nach einer Methode, die sich nur für Präparate mit hohem EmV eignet. Die EmV-Werte für Bariumcapronat und -palmitat dagegen konnten hinreichend genau gemessen werden, und sie lassen überraschenderweise erkennen, dass auch beim kurzlebigen Thoron eine starke Diffusion stattfinden muss, denn anders ist z. B. ein EmV von 100 % beim Bariumpalmitat nicht zu verstehen.

Es handelte sich bei diesem Präparat um ein mikrokristallinisches Pulver. Die Korndurchmesser wurden unter dem Mikroskop zu etwa 10^{-4} cm bestimmt. Danach besitzt 1 g Bariumpalmitat bei Annahme von Würfelgestalt der Körner eine Oberfläche von 49000 cm^2. Unter Benutzung der in der voraufgehenden Arbeit besprochenen Beziehung zwischen Reichweite der Emanation und Zusammensetzung des Präparates errechnet sich daraus für Thoron und Bariumpalmitat ein EmV von etwa 4 %. Die gleichfalls dort angegebene Beziehung zwischen EmV und Oberfläche bei Abwesenheit von Diffusion würde für 1 g Bariumpalmitat mit dem gefundenen EmV von 100 % eine Oberfläche von $0 = 7{\cdot}695 \cdot 10^4 \cdot 100/6{\cdot}55 = 1{\cdot}173 \cdot 10^6$ cm^2 ergeben ($7{\cdot}695 \cdot 10^4$ ist eine Konstante dieser Gleichung, 100 ist das EmV des Bariumpalmitats in Prozent und 6·55 ist das mittlere Atomgewicht des Bariumpalmitats). Daraus würde sich der Korndurchmesser bei Annahme von Würfelform der Körner zu etwa $4 \cdot 10^{-6}$ cm ergeben; damit wäre bereits die Grenze der ultramikroskopischen Sichtbarkeit erreicht, was natürlich keineswegs der Fall ist. Der Wert von etwa 10^{-4} cm wird also die Grössenordnung der tatsächlichen Korndurchmesser richtig angeben.

Die Annahme, dass bei den Salzen der Fettsäuren selbst das kurzlebige Thoron zu einem beträchtlichen Bruchteil aus dem Gitter durch Diffusion entweicht, scheint nach diesen Überlegungen wohl begründet. Nach röntgenographischen Untersuchungen Trillats und anderer Autoren[1]) sind die CH_3-Gruppen von Kettenmolekeln in Ebenen angeordnet, die sich im Kristall als Gleitebenen bemerkbar machen. Es

[1]) Halle, F. (Sammelreferat), Kolloid-Z. **56** (1931) 77.

wäre denkbar, dass an diesen Stellen geringster mechanischer Widerstandsfähigkeit eine Diffusion besonders leicht stattfindet und dass damit die überraschend hohen EmV-Werte ihre Erklärung finden. Entsprechend dieser Deutung müssten z. B. die Salze der zweibasischen Säuren ein wesentlich anderes Verhalten zeigen, da bei ihnen endständige CH_2-Gruppen fehlen. In Tabelle 5 sind die Versuchsergebnisse an einigen Salzen zweibasischer Säuren angegeben.

Tabelle 5. EmV von Bariumsalzen zweibasischer Säuren.

Substanz		C_x	$d_{25°}$	rel. Oberfl./1 g*)	% EmV
Oxalsaures	Barium	C_2	3·512	0·706	1·1
Malonsaures	„	C_3	3·118	0·795	5·3
Bernsteinsaures	„	C_4	2·843	0·873	0·2
Adipinsaures	„	C_6	2·341	1·06	1·3
Korksaures	„	C_8	2·050	1·21	3·0
Azelainsaures	„	C_9	1·946	1·28	3·2
Sebacinsaures	„	C_{10}	1·903	1·30	9·5

*) Bezogen auf Bariumacetat = 1.

Der Unterschied in der Grösse der EmV-Werte in Tabelle 5 gegen die EmV-Werte in Tabelle 1 ist in der Tat recht auffällig. Mit Ausnahme des malonsauren Bariums, das in sehr dünnen Nadeln kristallisiert, sind Korndurchmesser und Formen recht gut miteinander vergleichbar, und die „relativen Oberflächen/1 g" sind von den entsprechenden Werten in Tabelle 1 nicht sehr verschieden. Sieht man von den beiden Anfangsgliedern ab, so ist auch in dieser Reihe wieder ein Ansteigen der EmV-Werte mit steigender Kettenlänge der Säuren und abnehmender Dichte der Salze festzustellen, aber die Änderung des EmV mit der Zahl der C-Atome ist sehr viel kleiner.

Ob die etwas höheren EmV-Werte der beiden ersten Glieder in deren Konstitution begründet ist, muss einstweilen dahingestellt bleiben. Sicher aber kommt in den allgemein viel niedrigeren EmV-Werten der Tabelle 5 der grundlegende Unterschied in der Struktur der Salze einbasischer und zweibasischer Säuren zum Ausdruck. Die Annahme, dass an den Stellen geringster mechanischer Widerstandsfähigkeit (Gleitebenen) eine Diffusion in besonders starkem Masse erfolgen kann, gewinnt durch die in Tabelle 5 angegebenen Versuchsergebnisse an Wahrscheinlichkeit, denn die CH_3-Gruppen, die bei den Salzen der einbasischen Säuren in Gleitebenen angeordnet sind, fehlen bei den Salzen zweibasischer Säuren. Ausserdem kann es sich

bei den Bariumsalzen zweibasischer Säuren nicht mehr um Kettenmolekeln handeln, da das Bariumion die ursprüngliche Kettenmolekel der Säure über die beiden Carboxylgruppen zu einem Ring schliesst.

In diesem Zusammenhang war es interessant, auch das EmV von Salzen cyclischer Säuren zu bestimmen. Die *C*-Atome des Benzolringes sind annähernd in einer Ebene angeordnet, und es ist zu erwarten, dass diese Anordnung auch bei den cyclischen Carbonsäuren und ihren Substitutionsprodukten vorhanden ist und auch bei deren Salzen Stellen geringster mechanischer Widerstandsfähigkeit bildet, ähnlich den Gleitebenen in den Salzen einbasischer Fettsäuren. In Tabelle 6 sind die EmV-Werte für einige Salze cyclischer Säuren wiedergegeben. Zum Vergleich mit den Ergebnissen an anderen Salzen wurden wieder die Dichten bestimmt und die „relativen Oberflächen pro 1 g" berechnet, bezogen auf Bariumacetat = 1. Angaben über die absolute Oberfläche der Salze lassen sich nicht machen, da es sich um Salze mit den verschiedensten Kristallformen handelte. Da es sich aber in allen Fällen um ziemlich grobkristalline Pulver handelte, liess sich das beobachtete oft recht hohe EmV nicht mit der Grösse der Oberfläche erklären.

Tabelle 6. EmV von Bariumsalzen cyclischer Säuren.

Substanz		$d_{25°}$	rel. Oberfl./1 g	% EmV
Benzoesaures Barium		2·001	1·24	5
o-Nitrobenzoesaures Barium		1·875	1·33	14·0
m- „ „		1·925	1·29	1·5
p- „ „	$5\,H_2O$	1·830	1·36	0·4
o-Aminobenzoesaures „		1·892	1·31	0·3
m- „ „		1·857	1·34	8·2
p- „ „		1·927	1·29	16·0
o-Xylolsulfonsaures „		1·747	1·42	50
m- „ „		1·718	1·45	96
p- „ „		1·788	1·39	4

Offenbar bestätigen die Ergebnisse die Annahme, dass in cyclischen Verbindungen die Diffusion begünstigt wird, aber gleichzeitig scheint sich darin ein Einfluss der Substituenten und bemerkenswerterweise auch der Stellung der Substituenten auszudrücken. Eine Untersuchung des EmV von Salzen substituierter ein- und zweibasischer Säuren konnte jedenfalls den Einfluss der Substituenten auf das EmV bestätigen. Tabelle 7 gibt die EmV-Werte, die Dichten und relativen

Oberflächen/1 g der Salze wieder. Die Anzahl der in der Molekel vorhandenen C-Atome und die Zahl und Art der Substituenten sind in ( ) angegeben.

Tabelle 7. Einfluss von Substituenten auf das EmV.

Substanz	$C_m(x)_n$	$d_{25°}$	rel. Oberfl./1 g	% EmV
Capronsaures Barium	$[C_6(—)]_2$	1·594	1·56	96
Gluconsaures „	$[C_6(OH)_5]_2$	2·045	1·22	1·5
Adipinsaures „	$C_6(—)$	2·341	1·06	1·3
Zuckersaures „	$C_6(OH)_4$	2·663	0·933	20·0
Bernsteinsaures „	$C_4(—)$	2·843	0·873	0·2
Dibrombernsteinsaures Barium	$C_4(Br)_2$	2·675	0·927	11·8

Da hier wie auch bei den anderen untersuchten Salzen die Oberfläche keine ausschlaggebende Bedeutung für die Grösse des EmV besitzt, so kann kein Zweifel an dem Einfluss der Substituenten auf die Struktur und damit auf das EmV einer Substanz sein. Beim Vergleich des Bariumcapronats mit dem Gluconat kann man den kleinen EmV-Wert des Gluconats noch mit dem Verschwinden der CH_3-Gruppen und damit der Gleitebenen erklären, doch bei den zweibasischen Säuren bewirken die gleichen Substituenten offenbar eine starke Erhöhung der Diffusion. Ein gesetzmässiger Zusammenhang zwischen EmV und der Art der Substituenten und ihrer Stellung ist aber auch hier bisher nicht zu erkennen.

Eine eingehendere Beurteilung der Verhältnisse ist wohl erst möglich, wenn man alle Faktoren, die einen Einfluss auf das EmV haben können, nach Möglichkeit bestimmt, so z. B. die Verteilungsfaktoren des Radiums in den Salzen, ihre geometrisch ausmessbare Oberfläche durch Ausmessen einer Anzahl Kristalle unter dem Mikroskop usw.

Zu einem einwandfreien Vergleich gehört auch die Bestimmung des EmV der Salze bei übereinstimmenden Gitterzuständen. In der voraufgehenden Arbeit ist auf die Abhängigkeit des EmV einer Substanz von der Temperatur hingewiesen worden. Aus den dortigen Betrachtungen folgt, dass ein Vergleich der EmV-Werte zweier Stoffe streng genommen beim gleichen Bruchteil ihrer absoluten Schmelztemperatur T_s vorgenommen werden muss. Da Schmelzpunkte von Bariumsalzen organischer Säuren nicht bekannt sind, müssten die EmV-Werte einer Substanz bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden. Aus dem Kurvenverlauf könnte man dann mit ziemlicher

Wahrscheinlichkeit auf den halben absoluten Schmelzpunkt extrapolieren. Da die dazu erforderlichen Messungen häufig bei Temperaturen unterhalb der Zimmertemperatur ausgeführt werden müssen, so werden sich diese Forderungen oft nur erfüllen lassen, wenn man die Möglichkeit hat, das EmV der betreffenden Stoffe für das kurzlebige Thoron oder eventuell für Actinon mit hinreichender Genauigkeit auch dann zu bestimmen, wenn es sich um sehr kleine EmV-Werte handelt. Eine solche Bestimmung wird ermöglicht durch die augenscheinlich sehr grosse Diffusionsgeschwindigkeit des Thorons aus dem Gitter einiger Substanzen. Im folgenden ist die Ausführung einer solchen Bestimmung eingehend beschrieben.

Das EmV ist bekanntlich das Verhältnis der freiwillig entweichenden zur insgesamt gebildeten Emanation. Die Bestimmung der insgesamt gebildeten Emanation erfordert eine Form des Emanation liefernden Präparates, die es gestattet, die gesamte Emanation oder einen bekannten Bruchteil der Emanation zur Messung zu bringen. Bei dem langlebigen Radon ist es nur erforderlich, das betreffende Präparat in Lösung zu bringen, das Radon aus dieser Lösung auszutreiben und dann zu messen. Bei dem kurzlebigen Thoron (Halbwertszeit 54·5 Sekunden) ist es nicht möglich, den Gesamtbetrag an Thoron auf diese Weise zur Messung zu bringen, da ein grosser Teil während des Austreibens aus der Lösung, auf dem Weg zur Ionisationskammer und vor allem während der Messung zerfallen würde. Man ist deshalb gezwungen, einen konstanten Bruchteil des Thorons vom Präparat bzw. vom Standard zu messen. Eine Reihe von Versuchen ergab, dass sich auch bei sehr kleinem Flüssigkeitsvolumen das Thoron nicht vollständig austreiben lässt, so dass Lösungen als Standardpräparate bei Thoronbestimmungen nicht verwendet werden können. Dagegen entweicht z. B. bei dem in Tabelle 4 erwähnten Bariumpalmitat das Thoron zu etwa 100 %, wenn man dafür Sorge trägt, dass das Präparat carbonatfrei ist.

Um bequem einen konstanten Bruchteil Emanation messen zu können, bedient man sich einer Strömungsmethode. Ein Gasstrom (Luft, Stickstoff usw.) wird über Calciumchlorid getrocknet und streicht durch ein Rohr, in dem ein Schiffchen die abgewogene aktive Substanz bzw. den Standard enthält. Natürlich ist darauf zu achten, dass mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit gearbeitet wird, und dass Substanz und Standardpräparat im gleichen Abstand vom Elektroskop aufgestellt sind. Das Emanation enthaltende Gas durchströmt

die mit dem Elektroskop verbundene Ionisationskammer und tritt dann in einen Rotamesser ein, in dem die Konstanz der Strömungsgeschwindigkeit kontrolliert wird. Bei der Bestimmung des Isolationswertes ist eine messbare γ-Aktivität des Präparates zu berücksichtigen. Die Isolationswerte sind vor und nach einer Anzahl von Versuchen zu messen unter Beobachtung der Zeit, da sich während der Versuche aktiver Niederschlag in den Kammern absetzt, und die Isolationswerte sich langsam ändern.

Bezüglich der Herstellung des Standards ist zu beachten, dass eine quantitative Fällung des Thorium X mit Bariumpalmitat nicht möglich ist, da ein Überschuss des Fällungsmittels (Kaliumpalmitat) eine unfiltrierbar feine Beschaffenheit des Niederschlages hervorruft. Die Herstellung des Standards erfolgt am besten nach folgender Arbeitsweise: Man bringt eine abgewogene Menge der zu messenden Substanz in Lösung, fällt aus der neutralen ammonsalzfreien Lösung 50 bis 80 % des Bariums als Palmitat aus, fällt im Filtrat den Rest des Bariums und Thorium X als Sulfat, bestimmt die Verteilung des Thorium X in den Niederschlägen durch γ-Messung der abgeschlossenen Präparate (nötigenfalls auch durch β-Messung), trocknet das Palmitat bei 80° bis 100° und verwendet dann einen bekannten Teil des gepulverten Präparates im Schiffchen zur Standardmessung. Handelt es sich um eine von Barium freie Substanz, so setzt man eine ausreichende Menge Bariumsalz zu, führt eine quantitative Abtrennung des Bariums mit dem Thorium X durch (etwa durch Fällung als Sulfat), bringt das Barium in Lösung, stumpft einen Überschuss an Säure weitgehend mit Natronlauge ab, erhitzt die noch schwach saure Lösung, bis alle vorhandene gelöste Kohlensäure vertrieben ist, neutralisiert vollständig mit Bariumhydroxyd und führt die Palmitatfällung dann durch, wie oben beschrieben.

Handelt es sich um fortlaufende Untersuchungen von Präparaten genügend grosser γ-Aktivität, dann verfährt man bequemer folgendermassen: Man stellt sich einen beliebigen Palmitatstandard her, misst seine γ-Aktivität und seine Emanieraktivität und vergleicht sie für eventuelle Kontrollmessungen oder absolute Messungen mit der γ-Aktivität eines geeichten γ-Radiumstandards. Es ist dann nur erforderlich, von dem zu untersuchenden Material eine γ-Messung zu machen, um sich den jeweiligen Standardwert für das Strömungselektroskop ausrechnen zu können. Die Fehlergrenze der Methode beträgt 5 %.

Zusammenfassung.

Zusammenfassend lässt sich sagen. dass das Emaniervermögen sich nicht mehr aus der Oberflächengrösse und der Rückstossreichweite allein erklären lässt. An einer Reihe von Beispielen konnte ein starker Einfluss der Konstitution auf die Gasdurchlässigkeit von Bariumsalzen organischer Säuren wahrscheinlich gemacht werden. Auf Grund einiger Ergebnisse der Arbeit konnte eine neue Methode zur Bestimmung selbst sehr kleiner EmV-Werte für Thoron ausgearbeitet werden.

Herrn Prof. Dr. O. Hahn, in dessen Institut diese Arbeit ausgeführt wurde, möchte ich für seine zahlreichen Anregungen und sein förderndes Interesse auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Mein bester Dank gilt auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, deren Unterstützung mir die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte.

Die Anregung der Chlorknallgasreaktion durch Röntgenstrahlen.

Von

S. Götzky und Paul Günther.

(Eingegangen am 13. 6. 34.)

1. Die Geschwindigkeit der Röntgenreaktion im Chlorknallgas folgt der Formel von Bodenstein und Dux. Sie verläuft demnach in gleicher Weise über Ketten wie die Lichtreaktion.

2. Zur Bildung von 1 Mol Chlorwasserstoff waren in dem untersuchten Chlorknallgas 7·8 cal an Sekundärelektronenenergie erforderlich. Die Kettenlänge betrug dabei $9{\cdot}1 \cdot 10^3$.

3. Die Energie der Sekundärelektronen reicht nicht aus, um chemische Anregungen und Ionisierungen nebeneinander im Chlorknallgas zu bewirken. Die Reaktionsanregung muss unmittelbar ursächlich mit dem Auftreten von Ionen verknüpft sein. Aus der Energiebilanz der Röntgenreaktion errechnet sich für die Anzahl der auf 1 Ion entfallenden Anregungsakte etwa 3 bis 4, was mit direkten Bestimmungen in Anbetracht der möglichen Fehler befriedigend übereinstimmt. Die Energie der Rekombination der Ionen scheint für die Reaktionsanregung keine Rolle zu spielen. Die Befunde stimmen völlig überein mit der „Cluster"-Theorie von Lind.

4. Mit Röntgenstrahlen bestrahlte Kupferflächen hemmen die Röntgenreaktion qualitativ ebenso wie sie unbestrahlt die Lichtreaktion hemmen würden, und Silberflächen bleiben übereinstimmend mit ihrem Verhalten bei der Lichtreaktion auch bei der Bestrahlung einflusslos.

Durch verschiedene Untersuchungen über die chemische Wirksamkeit von Röntgenstrahlen[1]) ist es wahrscheinlich gemacht, dass die Röntgenreaktionen grundsätzlich ebenso verlaufen wie die von sichtbarem oder ultraviolettem Licht ausgelösten Reaktionen[2]), und

---

[1]) Vgl. die Übersicht bei P. Günther, Z. angew. Ch. **46** (1933) 627.

[2]) Vgl. z. B. den Fall der Chloroformzersetzung durch Röntgenstrahlen und durch ultraviolettes Licht [Günther, Paul und Cronheim, G., Z. physik. Chem. (B) **9** (1930) 201 und Douglas Hill, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 32]. Im Gegensatz dazu hat allerdings Risse, O. [Z. physik. Chem. (A) **140** (1929) 133] bei der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Röntgenstrahlen eine durch Licht nicht auslösbare Zerfallsreaktion gefunden, nämlich die Abspaltung von Wasserstoff. Aber dabei handelt es sich um eine quantitativ geringfügige Nebenreaktion, die erst bei höheren Konzentrationen des Wasserstoffsuperoxyds bemerkbar wird. Bei der im Vergleich zu den Aktivierungswärmen sehr grossen Energie der durch Röntgenstrahlen ausgelösten Sekundärelektronen ist es verständlich, dass gelegentlich grössere Energiebeträge von einem Molekül aufgenommen werden als bei der Absorption von Licht, und dass dadurch besondere chemische Reaktionen ausgelöst

dass ein Unterschied nur im Anregungsakt besteht. Während im Falle der langwelligen Strahlung die Absorption eines Quantes je einen elementaren Anregungsakt darstellt, wirken die Röntgenstrahlen durch die Stösse der von ihnen ausgelösten Sekundärelektronen[1]) aktivierend, und jeder Absorptionsakt hat viele elementare Anregungsakte zur Folge. Aber unter den wenigen quantitativ untersuchten Röntgenreaktionen befindet sich doch eigentlich noch keine, deren kinetischer Verlauf im Licht in allen Einzelheiten bekannt und als besonders merkwürdig erkannt ist, so dass noch kein typischer Fall als ein unmittelbar einleuchtender Beweis für die Übereinstimmung des kinetischen Verlaufes von Licht- und Röntgenreaktionen betrachtet werden kann. Es erschien daher angebracht, noch die Anregung einer typischen Kettenreaktion durch Röntgenstrahlen quantitativ zu untersuchen. Die von Roseveare[2]) bereits studierte Röntgenreaktion in der Ederschen Lösung ist von verhältnismässig komplizierter Art. Als Beispiel wurde von uns die Chlor-Knallgasreaktion gewählt, wobei sich experimentell das grosse Absorptionsvermögen des Chlors auch günstig auswirken musste. Qualitativ ist die Röntgenempfindlichkeit dieser Reaktion zuerst von Le Blanc und Volmer[3]) nachgewiesen worden. Ein Einblick in die Kinetik der Röntgenreaktion musste sich aus der Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit gewinnen lassen in gleicher Weise, wie Bodenstein[4]) und Taylor[5]) für diese Reaktion bei der Anregung mit α-Strahlen den charakteristischen Kettenverlauf der Lichtreaktion nachgewiesen haben. Ausserdem musste dieser Kettenverlauf auch in der für die Röntgenempfindlichkeit eines chemischen Systems charak-

werden. Immerhin scheint dieser Fall selten zu sein, denn die erhebliche Zahl der qualitativ untersuchten chemischen Wirkungen von Röntgenstrahlen umfasst nahezu ausschliesslich solche Reaktionen, für die die Auslösbarkeit durch Licht entweder erwiesen oder mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist. (Vgl. die Zusammenstellungen bei Clarke, C. L., „Applied X-Rays". 2. Aufl. London 1932. S. 144ff. Ferner Risse, O. in „Erg. Physiol. **30**, 242ff. [Bergmann, München 1930] und in Erg. med. Strahlenforsch. **5**, 73 [Thieme, Leipzig 1931].)

[1]) Glocker, R. und Risse, O., Z. Physik **48** (1928) 845. [2]) Roseveare, J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 2612. [3]) Le Blanc, M. und Volmer, M., Z. Elektrochem. **20** (1914) 494. Die Autoren verglichen schon Ionisation und Umsatz und fanden dabei, dass „durch ein Elektron bzw. Ion höchstens 10^4 Molekeln zur Vereinigung gebracht" wurden, also trotz ihrer der damaligen Zeit (1914) entsprechend noch anderen Auffassung der Elementarvorgänge die Kettenlänge des auch in der vorliegenden Arbeit verwendeten Chlorknallgases. [4]) Bodenstein, M., Z. Elektrochem. **22** (1916) 56. [5]) Taylor, J. Amer. chem. Soc. **37** (1915) 24.

teristischen Zahl erscheinen, nämlich in der Energiemenge, die aus der Strahlung auf Sekundärelektronen übertragen werden muss, damit 1 Mol Chlorwasserstoff entsteht. Diese Zahl musste um die Grössenordnung der Kettenlänge kleiner herauskommen als in denjenigen Fällen, wo auf den elementaren Anregungsakt keine oder nur ganz kurze Ketten folgen. Die Kettenlänge in dem untersuchten Chlorknallgas konnte in der bekannten Weise durch einen Versuch mit sichtbarem Licht ermittelt und so die energetische Ausbeute bei der Anregung durch Sekundärelektronen — zunächst bezogen auf die Dissoziation des Chlors als vermutlichen Anregungsakt — bestimmt werden.

Bei der Bestrahlung von Chlorknallgas mit Röntgenstrahlen entstehen neben dem chemischen Umsatz auch Gasionen, und auch die hierfür notwendige Energie wird aus dem Energievorrat der bewegten Elektronen gedeckt[1]). Aus dem Vergleich des Energiebedarfs für diese beiden Prozesse, nämlich für die Ionisierung und für den elementaren Anregungsakt der chemischen Reaktion mit dem insgesamt zur Verfügung stehenden Energiebetrag konnte eine vertiefte Einsicht in den Zusammenhang von Ionisierung und Reaktionsanregung erwartet werden. Eine solche Feststellung konnte über den Einzelfall hinaus wertvoll sein zum Verständnis der Vorgänge, die auftreten, wenn ein und dieselbe Ursache (z. B. α- oder β-Strahlen oder elektrische Glimmentladungen) in einem chemisch reaktionsfähigen System sowohl Ionisierung wie auch chemischen Umsatz bewirken.

Schliesslich liess sich im Falle des Chlorknallgases auch noch eine Beobachtung über den etwaigen Einfluss einer Röntgenbestrahlung auf katalytisch aktive Wände machen[2]), weil diese Reaktion durch die Beschaffenheit der Gefässwände stark beeinflussbar ist. Dabei handelt es sich um die Möglichkeit eines Effektes ohne dauernde Veränderung der Oberfläche in chemischer oder struktureller Hinsicht.

a) Chemische Wirkung.

Herstellung der Gase. Chlor und Wasserstoff wurden aus getrennten Elektrolyseuren entwickelt, weil sich so eine bessere Konstanz der Empfindlichkeit des Chlorknallgases ergab. Der Chlorelektrolyseur war zum Rühren eingerichtet, die anliegende Spannung wurde fortgesetzt gemessen und möglichst konstant gehalten. Waschflaschen: Wasser (wegen *HCl*) und mehrfach Schwefelsäure. Wasser-

[1]) Vgl. Glocker, R., Z. Physik **43** (1927) 827; Z. techn. Physik **9** (1928) 201.
[2]) Über den Einfluss auf Kontakte vgl. z. B. Schwarz und Friedrich, Ber. dtsch. chem. Ges. **55** (1922) 1040; Schwarz und Klingenfuss, Z. Elektrochem. **28** (1922) 472; **29** (1923) 470; Emmet, P. H. und Jones, E. I., J. physic. Chem. **34** (1930) 1102.

stoffreinigung: Palladiumasbest und Schwefelsäure. Beide Elektrolyseure hintereinandergeschaltet.

Röntgenapparatur. Stabilivolt-Anlage. HADDING-Röhre mit Luftkreislauf durch SIMON-Ventil. *Cu*-Strahlung: *Cu*-Antikathode mit 0·01 mm Nickelfilter, etwa 30 kV, 17 mA. Strahlung 0·82 Å: *Mo*-Antikathode. Filter: Zirkondioxyd + 0·1 mm Aluminium, etwa 40 kV, 15 mA. Für die Bestimmung der effektiven Wellenlänge durch Absorption in Aluminium wurde noch das gläserne Vorderfenster des auf S. 380 beschriebenen Reaktionsgefässes dem Röntgenfilter zugefügt. Für 0·1 (0·2; 0·3; 0·4) mm *Al* war μ/ϱ 7·09 (8·02; 8·0; 8·2). Aus der Formel von MARTIN und LANG[1]) ergibt sich λ zu 0·82 Å.

Intensitätsmessung: WULF-Ionometer mit GLOCKERscher Fingerhutkamera.

Analyse: Das Gas, das vor der Röntgenröhre reagiert hatte (stehend oder strömend), trat zur Absorption des Chlorwasserstoffes durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche. Nach Umsetzung des gelösten Chlors mit Jodkalium wurde der Chlorwasserstoff durch Jodatzusatz bestimmt. Verbrauch: 2 bis 10 cm^3 0·1 norm. Thiosulfat aus Mikrobürette nach wenigen Stunden Bestrahlung. Auch wenn kein Chlorwasserstoff durch Röntgenstrahlung gebildet sein konnte, wurde doch immer eine geringe Menge gefunden (Blindsalzsäure), die für jeden Versuch neu bestimmt und abgezogen wurde (Korrektur 5 bis 15% des Bruttoeffektes bei den kleinen Ausbeuten zur Bestimmung der Elektronenenergie). Dieser Gehalt an Blindsalzsäure betrug auf das angewandte Chlorknallgasgemisch bezogen grössenordnungsmässig nur 0·1 pro Mille. Der Fehler konnte zum Teil durch eine Störung des Chlor—Wasser-Gleichgewichtes durch Abtreiben von Chlormonoxyd (aus *ClOH*) mit dem Gasstrom erklärt werden)[2]). Doch reicht diese Erklärung nicht hin, da die Blindsalzsäure einen Gang mit der Röntgenempfindlichkeit des Gases zeigte. Dabei ist eine Chlorwasserstoffbildung durch Licht ausgeschlossen. Über die Vorsichtsmassregeln vgl. S. 378. Vielleicht handelt es sich dabei um nebelartig mitgerissene Salzsäuretröpfchen aus den Elektrolyseuren. Was als Gang mit der Empfindlichkeit in Erscheinung trat, wäre dann der Gang mit der *HCl*-Konzentration in dem Elektrolyten gewesen.

1. Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit.

Für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration bei der charakteristischen Kettenreaktion im Licht haben zuerst BODENSTEIN und DUX[3]) die folgende Formel gegeben:

$$\frac{d[HCl]}{dt} = k \cdot J_{abs} \frac{[Cl_2]}{[O_2]} = k \frac{[Cl_2]^2}{[O_2]}.$$

Die Wasserstoffkonzentration ist innerhalb weiter Grenzen ohne Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Formel hat seither verschiedene Verbesserungen erfahren, doch ändern diese nichts an ihrer Gültigkeit für das stöchiometrische Gemisch innerhalb der hier erreichbaren Genauigkeitsgrenzen.

---

[1]) MARTIN, L. H. und LANG, H. C., Proc. Roy. Soc. London (A) **137** (1932) 199. [2]) Vgl. JAKOWKIN, A., Z. physik. Chem. **24** (1899) 613. [3]) BODENSTEIN, M. und DUX, W., Z. physik. Chem. **85** (1913) 297.

Da Röntgenstrahlen von dem an Wasserstoff gebundenen Chlor weiter ebenso absorbiert werden wie von den Atomen im Chlormolekül, ist also bei gleichbleibender Intensität der einfallenden Strahlung eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der ersten Potenz der Chlorkonzentration zu erwarten, wenn die Röntgenreaktion wie die Lichtreaktion verläuft. Dass eine Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Sauerstoffkonzentration besteht, ging qualitativ schon aus der Beobachtung hervor, dass die Röntgenempfindlichkeit des Gases immer erheblich abnahm, wenn die Klemmspannung an dem Chlorelektrolyseur stieg. Die quantitative Prüfung wurde auf die Bestimmung des Einflusses der Chlorkonzentration beschränkt, indem das stöchiometrische Gemisch bis zu mehr als 50 % unter indirekter Messung des Abfalles der Reaktionsgeschwindigkeit während dieser Zeit umgesetzt wurde. Dabei konnte der Umsatz aber nicht fortlaufend an derselben Chlorknallgasmenge verfolgt werden, weil bei der Titration nur eines Teiles der umgesetzten Menge die Messfehler zu gross geworden wären. Bei dem Ansatz immer neuer Versuche von verschiedener Dauer entstand aber die Schwierigkeit, die Sauerstoffkonzentration und damit die Empfindlichkeit des Gases konstant zu halten. Auch liess sich die Röntgenröhre nicht genau reproduzierbar auf eine bestimmte Strahlungsintensität einstellen, wenn sie auch während der Dauer eines Versuches nach einer kurzen Anlaufzeit (bei abgedeckter Strahlung) sehr konstant lief. Die Konzentrationsabhängigkeit wurde deshalb in der Weise bestimmt, dass in Versuchen von verschieden langer Dauer der Umsatz in einer stehenden Gasmenge mit dem Umsatz in strömendem Gas von gleicher Empfindlichkeit verglichen wurde, wobei die beiden Reaktionsgefässe vor zwei Fenstern der gleichen Röntgenröhre angebracht waren und ihre Füllung aus dem gleichen, kurz vorher verzweigten Gasstrom erhielten. Das Verhältnis der Röntgenintensitäten aus den beiden Fenstern war erfahrungsgemäss ganz konstant, und so fiel die Unbestimmtheit in der absoluten Intensität der Strahlung ebenso heraus wie die schwankende Empfindlichkeit des Chlorknallgases.

Die aus den Elektrolyseuren kommenden Gasströme wurden nach der Waschung in einem etwa 100 cm^3 grossen Mischgefäss vereinigt und dann in die beiden Reaktionsgefässe verzweigt. Die ganze Chlorknallgasleitung bestand von den Elektrolyseuren bis zum Analysiergefass nur aus verschmolzenem Glas. Fetthähne und andere Materialien als Glas waren vermieden. Der Abschluss desjenigen Reaktions-

gefässes, in dem die Gasmenge stehend erhalten werden konnte, erfolgte durch magnetisch gesteuerte Ventile. Die ganze Rohrleitung war geschwärzt, und die Gefässe waren obendrein mit schwarzem Papier umhüllt. Alle Versuche wurden in einem verdunkelten, nur schwach mit Rotlicht erleuchteten Zimmer ausgeführt. Übrigens hatte eine Erhellung des Zimmers mit Tageslicht keinen Einfluss auf die Analysenergebnisse.

Die Reaktionsgefässe hatten Zylinderform (etwa 2 cm Durchmesser, 5 bzw. 10 cm Länge). Die Rohre für den Eintritt und Austritt des Gasstromes waren nahe an den Enden angebracht. Das Röntgenfenster, das auf der einen Seite den Zylinder abschloss, bestand aus einer konkav eingesogenen Glashaut, die in der Mitte extrem dünn und einigermassen eben war. Das Absorptionsvermögen einer solchen Glashaut ist vergleichsweise gering, doch ist ein Evakuieren des Gefässes nicht sicher möglich. Die Rückwand des Gefässes bestand bei diesen Versuchen, bei denen keine Intensitätsmessungen ausgeführt zu werden brauchten, aus planem Glas. Der Strahlengang war so stark ausgeblendet, dass er nirgends die Seitenwände berührte.

Um in der ruhenden Gasmenge in nicht zu langer Zeit beträchtliche Umsätze zu erhalten (in 6 Stunden etwa 55 %), wurde mit der stark absorbierbaren *Cu*-Strahlung gearbeitet. In dem durchströmten Reaktionsgefäss wechselte die Gasmenge je Stunde siebenmal; hierbei war die Ausbeute bestimmt von der Strömungsgeschwindigkeit unabhängig. Die Verschiedenheit der Absorptionsbedingungen in den beiden verschieden langen und verschieden stark bestrahlten Gefässen wurde zunächst dadurch ermittelt, dass die Chlorwasserstoffbildung bestimmt wurde, wenn das Gas durch beide Gefässe strömte. Unter diesen Umständen war die Ausbeute immer der Zeit proportional und stand für die beiden Gefässe im konstanten Verhältnis 1:1·55[1]). Wenn die Gasmasse in dem längeren Gefäss durch Schliessen der Ventile festgehalten wurde, ergab sich dort nach einer Bestrahlung von 1 Stunde ein Umsatz von etwa 12 %, und dabei war eine Abweichung von dem für die Durchströmung beider Gefässe ermittelten Standardverhältnis noch nicht sicher feststellbar. Erst nach 3 Stunden traten erhebliche Unterschiede auf. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 verzeichnet.

[1]) Wegen der Wichtigkeit dieser Feststellungen seien die Ergebnisse der Einzelversuche mit verschieden empfindlichen Gasproben angeführt: 1:1·52 (1·55; 1·55; 1·56).

Tabelle 1.

Nr.	Bestrahlungsdauer	Millimol $HCl \cdot 10^4$ ruhend	Millimol $HCl \cdot 10^4$ strömend je Std. · 1·55	Umsatz ruhend	k^1) Einzelwerte	k^1) reduziert
1	3 Std.	5·20	1·78	34·4%	$k_1 = 0{\cdot}057$	0·064
					$k = 0{\cdot}063$	
2	3 „	5·06	1·78	33·1%	$k_1 = 0{\cdot}057$	
					$k = 0{\cdot}058$	0·059
3	4 „	7·40	2·10	48·8%	$k_1 = 0{\cdot}066$	
					$k = 0{\cdot}074$	0·066
4	6 „	8·40	1·67	55·3%	$k_1 = 0{\cdot}051$	
					$k = 0{\cdot}057$	0·064

Die Rechnung in den beiden letzten Spalten läuft darauf hinaus, dass monomolekulare Geschwindigkeitskonstanten für die verschiedenen Umsätze so errechnet werden, als ob das Gas immer die gleiche Empfindlichkeit und die Strahlung immer die gleiche Intensität gehabt hätten. Als Mass für die Empfindlichkeit des Gases und für die Strahlung dienen die Umsätze in dem durchströmten Gefäss, das gewissermassen als Aktinometer mitgelaufen ist. Durch Division der Umsätze im durchströmten Gefäss durch die Versuchszeit und durch Multiplikation des so erhaltenen Wertes mit 1·55 erhält man jeweils die Chlorknallgasmenge, die in dem ruhenden Gefäss bei jedem einzelnen Versuch nach 1 Stunde gebildet sein musste. Daraus ergibt sich dann unter der Annahme einer monomolekularen Reaktion eine Geschwindigkeitskonstante, die mit derjenigen verglichen werden kann, die sich aus dem Endumsatz im ruhenden Gefäss bei dem gleichen Versuch errechnet. So erhält man aus den einzelnen Versuchen die Wertpaare, die in der vorletzten Spalte zusammengestellt sind. Jeder einzelne Versuch, bei dem die beiden Konstanten übereinstimmen, stellt eigentlich schon für sich allein einen Beweis für die Stimmigkeit der Bodenstein-Dux-Formel für den ganzen Bereich bis zum Endumsatz dar. Schliesslich können diese Wertpaare, in denen die Unterschiede der Empfindlichkeit des Gases und der Strahlungsintensität bei den verschiedenen Versuchen noch erscheinen, weiterhin auf eine gleiche mittlere Empfindlichkeit und auf gleiche Strahlungsbedingungen reduziert werden. Unter dieser Voraussetzung sind schliesslich die in der letzten Spalte verzeichneten k-Werte berechnet.

---

[1]) Die Konstanten sind als Briggsche Logarithmen angegeben; die Zeit ist in Stunden gemessen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit folgt offensichtlich der Formel von Bodenstein und Dux. Das lässt darauf schliessen, dass die Röntgenreaktion über den gleichen Kettenmechanismus verläuft wie die Lichtreaktion.

2. Bestimmung der Elektronenenergie, die für 1 Mol Umsatz erforderlich ist.

Zur Bestimmung dieser für die Röntgenempfindlichkeit eines Systems charakteristischen Zahl wurde die härtere Strahlung 0·82 Å benutzt, weil der Energieverlust in dem Fenster dann geringer war, während die Absorption der Gasschicht noch zur Erzielung eines gut bestimmbaren chemischen Effektes ausreichte. Das Reaktionsgefäss hatte bei diesem Versuch auf beiden Seiten dünne eingezogene Glasfenster[1]), deren Absorptionsvermögen einzeln vor dem Ansetzen an das Gefäss (Länge der durchstrahlten Schicht 10 cm) bestimmt worden war (32 bzw. 20%). Während des Versuches strömte das Gas mit solcher Geschwindigkeit, dass in 1 Stunde der Gefässinhalt achtmal erneuert war.

Das Absorptionsvermögen des Chlors für Röntgenstrahlen ist von Calvert[2]) bestimmt worden und zwar mit streng monochromatischem, an einem Kristall reflektierten Röntgenlicht. Da das von uns verwendete Röntgenlicht zweifellos einen viel breiteren Spektralbereich umfasste, erschien es notwendig, das Schwächungsvermögen des Chlors für diese Strahlung besonders zu bestimmen. Bei dem Reaktionsgefäss war aber das Absorptionsvermögen des rückwärtigen Fensters gegenüber der Absorption der Gasschicht so gross, dass die letztere (etwa 30%) in dieser Anordnung nicht genau genug gemessen werden konnte. Deshalb wurde μ/ϱ für die angewandte Wellenlänge in einem besonderen Gefäss bestimmt, bei dem auf völlige chemische Inaktivität der Röntgenfenster keine Rücksicht genommen wurde. Die Gasschicht (10 cm) wurde zwischen ganz dünne, auf ein Glasgefäss aufgekittete Glimmerfenster eingeschlossen, deren Absorption zusammen weniger als 1% betrug. Das gläserne Vorderfenster des Reaktionsgefässes war wie bei der Wellenlängenbestimmung wieder mit als Filter vor die Röhre gestellt. Durch Austausch der Chlorfüllung gegen Luft wurde unter Berücksichtigung des Absorptionsvermögens der Luft der Schwächungskoeffizient für reines Chlor aus drei gut übereinstimmenden Einzelmessungen zu 20·7 bestimmt. Aus der Formel von

[1]) Ein derartiges Fenster wurde schon von W. W. Calvert benutzt [Physic. Rev. **36** (1930) 1619]. [2]) Calvert, W. W., Physic. Rev. **36** (1930) 1619.

CALVERT[1]) ergibt sich 17·1; der Unterschied lässt das Vorhandensein einer weicheren Komponente in der hier verwendeten Strahlung erkennen. Das Streuvermögen von Chlor und Wasserstoff ist im Chlorknallgas gegenüber der Absorption des Chlors so gering, dass es unberücksichtigt bleiben kann. Die Absorption der Gasschicht in dem Reaktionsgefäss berechnete sich demnach zu 27·2% der in die Schicht eintretenden Energie, und aus der bekannten Absorption des Austrittsfensters und der hinter dem Absorptionsgefäss gemessenen Intensität konnte die von der Gasschicht absorbierte Röntgenenergie in r-Einheiten ermittelt werden. Die Messung der in das Vorderfenster eingestrahlten Energie war nicht möglich, da das Strahlenbündel im Vergleich zur Grösse der benutzten Fingerhutkamera dort zu schmal war. Die Ergebnisse von drei an einem Tage ausgeführten Versuchen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Nr.	Wellenlänge in Å	Absorption des Gases in %	Energie in r-Einheiten: hinter dem Gefäss	in das Gas eingetreten	vom Gas absorbiert	Absorbierte Energie in Erg	Gebildete HCl (Mol)	Erg/Mol	cal/Mol
1	0·82	27·2	1214	2908	791	76700	$2·4 \cdot 10^{-4}$	$3·20 \cdot 10^{8}$	7·6
2	0·82	27·2	1385	3317	903	87600	$2·5 \cdot 10^{-4}$	$3·50 \cdot 10^{8}$	8·3
3	0·82	27·2	1114	2668	726	70400	$2·3 \cdot 10^{-4}$	$3·10 \cdot 10^{8}$	7·4

Für die Umrechnung der r-Einheiten in Erg wurde der Absorptionskoeffizient der Luft nach der Formel von SCHOCKEN[2]) zu 0·92 extrapoliert und als Ionisierungsarbeit 32·2 Volt angenommen. Die Übereinstimmung der in der letzten Spalte verzeichneten Endwerte kann als befriedigend gelten. Hiernach wären zur Bildung von 1 Mol Chlorwasserstoff im Mittel 7·8 cal an Sekundärelektronenenergie notwendig. Diese Zahl unterscheidet sich von der entsprechenden für die Bromsilberzersetzung[3]) in der photographischen Schicht etwa um den Faktor 10^{-5}, und hierin steckt offenbar als weitaus bedeutendster Teilfaktor die Kettenlänge des Chlorknallgases.

Der elementare Anregungsakt für den Kettenverlauf besteht im Falle der Lichtreaktion sicher in der Dissoziation einer Chlormolekel, wozu 57 kcal pro Mol erforderlich sind. Um abschätzen zu können,

[1]) CALVERT, W. W., Physic. Rev. **36** (1930) 1619. [2]) SCHOCKEN, Z. Physik **58** (1929) 39. Benutzt wurde die Formel, die die COMPTONsche Abhängigkeit des Streukoeffizienten enthält. [3]) Vgl. GÜNTHER, PAUL und TITTEL, H., Z. Elektrochem. **39** (1933) 646.

mit welchem Ausnutzungsfaktor die Elektronenenergie in Anregungsenergie verwandelt wird, wie dies bei anderen Beispielen geschehen ist[1]), wurde die Kettenlänge in dem verwendeten Chlorknallgas photochemisch bestimmt. Von dem ausgefilterten Licht einer Wolframpunktlampe (Filter BG 1 [Schott-Jena] und Ferrosulfatlösung) wurden von einer Chlorknallgasschicht 47000 Erg absorbiert (direkte Messung mit einer Thermosäule), woraus sich aus der Ausbeute von $1{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$ Mol Chlorwasserstoff (im Mittel von zwei gut übereinstimmenden Versuchen) die Kettenlänge für 4500 Å zu $9{\cdot}1 \cdot 10^3$ ergab. Diese Bestimmungen der Kettenlänge, von denen zeitlich je eine zwischen zwei Röntgenversuchen ausgeführt war, haben trotz der Kleinheit der beobachteten Galvanometerausschläge (10 mm) doch eine für die später zu ziehenden Schlussfolgerungen vollauf ausreichende Genauigkeit. Es berechnet sich danach für den Elementarakt ein Energieverbrauch von $7{\cdot}8 \cdot 9{\cdot}1 \cdot 10^3$ cal $= 71$ kcal. Nimmt man nun an, dass die Chlordissoziation den Elementarakt darstellt, so ergibt sich eine ganz unwahrscheinlich günstige Ausnutzung der Energie (etwa 80%). Zum Vergleich können unmittelbar die Messungen von Krüger und Utesch[2]) über die Bildung von Ozon aus Sauerstoff unter dem Einfluss von Kathodenstrahlen, die durch ein Lenardfenster ausgetreten waren, herangezogen werden. Hierbei ergab sich die Ausnutzung der Energie der Elektronen für die Ozonbildung zu 5 bis 11%, wobei die Berechnung allerdings nicht auf die Aktivierung als Effekt bezogen ist, sondern auf die endotherme Wärmetönung der Reaktion. Betrachtet man als die Aktivierungswärme[3]) die Dissoziationswärme des Sauerstoffes (117 cal), so erniedrigt sich die Ausbeute auf 1·6 bis 3·6%, also jedenfalls auf einen sehr viel kleineren Wert als den, der scheinbar beim Chlorknallgas auftritt. Darüber hinaus entstehen für das Verständnis noch andere Schwierigkeiten.

b) Ionisation.

Der Betrag der zur Anregung von Chlorknallgas nötigen Elektronenenergie interessiert auch unter dem Gesichtspunkt, dass bei der Bestrahlung des Gases mit Röntgenstrahlen noch Ionen entstehen, und dass auch die Ionisierungsarbeit aus der Energie der Sekundär-

[1]) Vgl. Günther, Paul, Z. angew. Ch. **46** (1933) 627. [2]) Krüger, A. und Utesch, O., Ann. Physik (4) **78** (1925) 113. [3]) Warburg, E., Ber. d. Preuss. Akad. **1912**, 216 und **1914**, 872, fand bei der Bestrahlung von Sauerstoff mit 2536 Å (entsprechend 112 kcal) Ozonbildung mit der Quantenausbeute 1 bis 2.

elektronen gedeckt wird. Nimmt man an, dass Anregung und Ionisation nebeneinander erfolgen, so bleibt zwischen der zur Verfügung stehenden Energie von 71 kcal und der zur Anregung verbrauchten Energie von 57 kcal eine Differenz von 14 kcal entsprechend 0·61 Volt · e, der zur Bildung von Ionen verwendet werden könnte. Nun wurde von C. A. MACKAY[1]) der Energieverlust eines Elektrons, das in hochverdünntem Chlorgas Ionisierung erzeugt, zu 13·2 Volt · e festgestellt. Bei Wasserstoff wäre der Energieverlust von ähnlicher Grösse. Nach Massgabe der verfügbaren Elektronenenergie von 0·61 Volt · e müssten demnach auf das Auftreten eines Ionenpaares etwa 22 Anregungsakte entfallen. Das steht aber mit experimentellen Bestimmungen in Widerspruch. Die Zahl der Anregungsakte pro Ionenpaar ist für den Fall der Anregung der Chlorknallgasreaktion durch α-Strahlen von PORTER, BARDWELL und S. C. LIND[2]) sowie von S. C. LIND und LIVINGSTONE[3]) und für den Fall der Anregung durch einzelne eingeführte Ionen von GÜNTHER und COHN[4]) bestimmt worden. Wenn auch trotzdem das Verhältnis zwischen der Anzahl der auftretenden Ionenpaare und der Anzahl der Anregungsakte wohl noch nicht als genau festgestellt betrachtet werden kann[5]), so ist doch ein Wert wie 1:22 mit keiner direkten Beobachtung vereinbar. Aber noch bedeutungsvoller als diese spezielle Feststellung am Chlorknallgas erscheint die allgemeine Erfahrung, dass die Energie bewegter Elektronen in Gasen von Atmosphärendruck niemals quantitativ zur Ausbildung hoher Energiezustände verwandt wird, sondern stets zu einem grossen Teil als Wärme dissipiert wird.

Die eben versuchte Verteilung der Energie ist also grundsätzlich nicht möglich. So stellen schon die als Ionisierungsarbeiten durch Röntgenstrahlen gemessenen Energieverluste der Elektronen in den verschiedenen Gasen erheblich höhere Beträge dar als zur Bildung eines Ionenpaares grundsätzlich jeweils notwendig sind. Wenn aber zur Aufbringung der Anregungsenergie der Chlorknallgasreaktion die Elektronen wesentlich mehr Energie verlieren als 57 kcal, so bleibt

---

[1]) MACKAY, A. C., Physic. Rev. **24** (1924) 319. [2]) PORTER, BARDWELL und LIND, S. C., J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 2603. [3]) LIND, S. C. und LIVINGSTONE, J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 593. [4]) GÜNTHER, PAUL und COHN, G., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 8. [5]) Es ist nicht unbedingt notwendig, dass das Verhältnis der Anregungsakte zur Anzahl der Ionen bei der Anregung mit α-Strahlen und mit Elektronen gleich herauskommt, weil die α-Strahlen in grössenordnungsmässig höherem Masse die Fähigkeit haben, Kernschwingungen direkt anzuregen.

zur Bildung von Ionen nichts mehr übrig. Und die auffällige Abweichung des Ausbeutefaktors von den schon genannten Beobachtungen von KRÜGER und UTESCH[1]) über die Aktivierung der Ozonbildung bleibt obendrein noch bestehen.

Die festgestellte Energiebilanz bei der Anregung der Chlorknallgasreaktion durch Röntgenstrahlen widerlegt zwingend die ursprüngliche Annahme, dass die Ionisierung neben der Reaktionsanregung erfolge. Vielmehr muss der Anregungsakt mit dem Auftreten von Ionen ursächlich verknüpft sein, denn erfahrungsgemäss führt nicht umgekehrt die Anregung der Reaktion zum Auftreten von Ionen.

Die weitere Überlegung muss gestützt werden auf eine Bestimmung des Energiebetrages, den die Sekundärelektronen der Röntgenstrahlen im Chlorknallgas von Atmosphärendruck wirklich verlieren, wenn ein Ionenpaar gebildet wird. Für reines Chlor ist diese Grösse von GÄRTNER[2]) zu 23·6 Volt$\cdot e$ bestimmt worden. Da im Chlorknallgas die Bremsung der Elektronen ebenso wie die Absorption der Röntgenstrahlen praktisch nur durch das Chlor erfolgt, war der gleiche Betrag für die Bildung eines Ionenpaares im Chlorknallgas zu erwarten.

Eine vergleichende Messung wurde in der Weise ausgeführt, dass eine Ionisationskammer abwechselnd mit Chlor und mit Chlorknallgas gefüllt wurde. Sie war ein trommelförmiges Gefäss von 4·7 cm Tiefe und 5·0 cm Durchmesser, in das zwei schwach gekrümmte, oberflächlich chlorierte Silberelektroden in einem mittleren Abstand von 22 mm voneinander eingesetzt waren. Die eine Elektrode war durch eine Bernsteinisolierung geführt. Die Strahlung trat durch dünne Glimmerfenster ein und aus und berührte nirgendwo die Elektroden. Die isolierte Elektrode wurde mit einem Einfadenelektrometer (nach WULF) verbunden. Die ganze Anordnung stand in einem völlig geschlossenen FARADAYschen Käfig aus Kupfer- oder Aluminiumfolie. Durch Beobachtung der Abfallzeiten des aufgeladenen Elektrometers über verschiedene Spannungsbereiche hinweg während der Bestrahlung wurde das Vorhandensein eines Sättigungsstromes für grössere Ausschläge sichergestellt. Unter diesen Umständen verhielten sich die Abfallszeiten bei Chlor- und Chlorknallgasfüllung genau wie 1:2 (6·1 bzw. 12·2 Sekunden als Mittelwerte der Abfallszeiten über 10 Skalenteile) also ziemlich genau umgekehrt wie die von den beiden Füllungen absorbierten Energiebeträge, die sich infolge ihrer relativen Geringfügigkeit (etwa 6 bis 12%) ziemlich wie die Konzentrationen des absorbierenden Bestandteiles verhalten. Es erschien daher berechtigt, die zur Bildung eines Ionenpaares im Chlorknallgas erforderliche Energiemenge[3]) praktisch gleich der für Chlor von GÄRTNER bestimmten anzunehmen, also zu 23·6 Volt.

---

[1]) KRÜGER und UTESCH, loc. cit. [2]) GÄRTNER, O., Ann. Physik (5) **3** (1929) 325. [3]) Es wurde auch versucht, den Wert durch Beziehung auf die sehr sicher bekannte Ionisierungsarbeit in Luft zu bestimmen (32·2 Volt, vgl. BOTHE, W.,

Nimmt man nun im Gegensatz zu der früher erörterten Möglichkeit an, dass die 71 kcal Elektronenenergie (entsprechend 3·1 Volt·e), die zur Auslösung eines Elementaraktes notwendig sind, tatsächlich nur zur Bildung von Ionenpaaren verwandt werden, die dann ihrerseits die chemische Reaktion auslösen, so würden sie 0·13 Ionenpaaren entsprechen, oder es kämen auf ein einzelnes Ion etwa 3·8 Anregungsakte.

Hier greift nun die Untersuchung von GÜNTHER und COHN[1]) über die direkte Anregung der Chlorknallgasreaktion durch Ionen ein, die nicht in dem reaktiven Gasgemisch erzeugt sind, sondern durch einen Chlorstrom in das Chlorknallgasgemisch eingeführt werden. Die Feststellung eines Umsatzes unter diesen Umständen ist der direkte experimentelle Beweis für das, was durch Rechnung aus der Untersuchung der Röntgenreaktion folgt, nämlich die unmittelbare chemische Wirksamkeit der Ionen. Auch in quantitativer Hinsicht ist die Übereinstimmung vollauf befriedigend, indem die direkte Bestimmung von GÜNTHER und COHN 4·4 bzw. 5·1 Anregungsakte pro Ion als wahrscheinlich zu hohe Werte ergab, während aus der Röntgenreaktion 3·8 folgt[2]). Dass der berechnete Wert noch etwas unter dem von GÜNTHER und COHN beobachteten liegt, ist bedeutungsvoll im Zusammenhang mit der Frage, ob die Energieentwicklung bei der Rekombination der Ionen für die Reaktionsanregung eine Rolle spielt. Bei den Röntgenversuchen verschwanden die Ionen fortgesetzt durch Rekombination, während bei den Versuchen mit der direkten Einführung von Ionen nur eines Vorzeichens zur Rekombination keine Gelegenheit gegeben war. Die Röntgenversuche stützen deshalb

---

Hdb. d. Phys. 2. Aufl. Berlin: Julius Springer 1933. Bd. 22, 2, S. 58). Hierbei machte der grosse Unterschied des Absorptionsvermögens eine definierte Schwächung der Einstrahlung in die Chlorknallgasfüllung notwendig, um zu vergleichbaren Ablaufzeiten zu kommen. Zusammen mit der Unsicherheit über den Absorptionskoeffizienten der Luft (angenommen zu 0·919 für 0·82 Å) ergab sich für reines Chlor eine gewisse Abweichung von dem GÄRTNERschen Wert (26·7 statt 23·6 Volt), die aber nicht als reell betrachtet werden darf. Das Ergebnis stellt vielmehr nur eine ungefähre Bestätigung des GÄRTNERschen Ergebnisses mit einer anderen, relativ arbeitenden Versuchsanordnung dar.

[1]) GÜNTHER, PAUL und COHN, G., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 8.

[2]) Auch diese Zahl ist vielleicht noch etwas zu hoch, weil bei der Untersuchung der Röntgenreaktion die Fehler, die durch die tatsächliche Inhomogenität der angewandten Strahlung entstehen, sich in dem Sinne auswirken, dass der Betrag der für 1 Mol Umsatz erforderlichen Elektronenenergie verkleinert wird.

die Annahme, die auch schon in der Arbeit von GÜNTHER und COHN als wahrscheinlich zutreffend bezeichnet wurde, dass nämlich die Rekombination für die Reaktionsanregung bedeutungslos ist. Alle Versuche stehen im Einklang mit der „Cluster"-Theorie von LIND[1]), wonach die Bildung von Molekülhaufen unter dem Einfluss der elektrischen Kräfte der Ionen zu Reaktionsanregungen führt, und zwar mit der älteren Fassung dieser Theorie, die der Rekombination noch keine Bedeutung beimass.

An quantitativ untersuchten Beispielen für die chemische Wirksamkeit der Röntgenstrahlen liegen jetzt zwei extrem verschiedene, typische Fälle vor, nämlich die Bromsilberzersetzung in der photographischen Schicht als Fall einer kettenlosen Reaktion, bei der der primäre Akt lediglich in einem Elektronenübergang besteht (innerer Photoeffekt), und die extrem lange Kettenreaktion des Chlorknallgases, bei der der primäre Akt jedenfalls bei der Lichtreaktion in der Trennung zweier Atomkerne besteht.

c) Röntgenbestrahlung und katalytische Wandeinflüsse.

Die Chlorknallgasreaktion ist gegen Wandeinflüsse sehr empfindlich, und so wurden zur Klärung der Frage, ob die blosse Bestrahlung einer Oberfläche mit Röntgenstrahlen deren katalytische Eigenschaften verändern kann, auch wenn keine stoffliche Veränderung irgendwelcher Art erfolgt, Silberbleche und kupferhaltige Silberbleche als bestrahlte Wandstücke in das Reaktionsgefäss eingeführt. Kupfer hemmt die Chlorknallgasreaktion ebenso, wie dies als extrem starker Effekt des Goldes durch BERNREUTHER und BODENSTEIN[2]) nachgewiesen worden ist, während vom Silber WINTER[3]) gezeigt hat, dass es sich völlig indifferent verhält. Das Kupfer wurde nur in der bekannten Legierung mit 80 % Silber angewandt. In ein Reaktionsgefäss von der auf S. 378 beschriebenen Art wurden nacheinander Metallscheiben aus kupferhaltigem Silber und aus Feinsilber sowie auch eine Quarzscheibe eingeführt. Die Scheiben waren an einem durch die Rückwand durchgeschmolzenen Glasstab befestigt und fingen den Strahlengang in seiner ganzen Breite auf. Bei der Feststellung, ob sich die bestrahlten Wandstücke der Reaktion gegenüber anders verhielten als sie es un-

[1]) LIND, S. C., The Chemical Effects of Alpha Particles and Electrons 1928. Dort auch ausführliche Literatur. [2]) BERNREUTHER, F. und BODENSTEIN, M., S. B. Akad. Berlin **1933**, 333. [3]) WINTER, noch unveröffentlicht. Arbeit aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin.

bestrahlt getan hätten, musste wieder der von Versuch zu Versuch wechselnden Empfindlichkeit des Gases und der nicht genauen Einstellbarkeit der Strahlungsintensität Rechnung getragen werden. Dies geschah wieder durch die Anordnung eines zweiten Reaktionsgefässes vor dem anderen Fenster der Röhre. Das Gas strömte verzweigt durch beide Gefässe und das Vergleichsgefäss lief immer mit, so dass ein Einfluss der bestrahlten Metallscheiben als eine Veränderung des Verhältnisses der Chlorwasserstoffausbeuten in den beiden Gefässen erscheinen musste. Die Versuche wurden zunächst mit Kupferstrahlung gemacht. Wenn an Stelle der bestrahlten Metallscheiben eine indifferente Glaswand stand, so verhielt sich die Ausbeute im Vergleichsgefäss zu der im Versuchsgefäss wie 1:0·26, und mit den Scheiben aus Quarz und aus Feinsilber wurde jeweils im Mittel von vier gut übereinstimmenden Versuchen 1:0·24 gefunden, was innerhalb der Beobachtungsfehler mit dem für die Glaswand gefundenen Wert übereinstimmt. Beim Einsetzen der kupferhaltigen Silberscheibe dagegen ergab sich wiederum als Mittel gut übereinstimmender Einzelversuche das Verhältnis 1:0·17, also eine Hemmung der Reaktion, und somit qualitativ keine Veränderung in dem für die Lichtreaktion zu erwartenden katalytischen Verhalten des Kupfers durch die Bestrahlung.

Die beschriebene Versuchsanordnung war noch nicht geeignet, um eine geringe Veränderung des katalytischen Vermögens durch die Röntgenbestrahlung zu erfassen. Die bestrahlte Metallfläche war gegenüber der insgesamt vorhandenen Wandfläche nur klein, und infolge der Absorbierbarkeit der weichen Strahlung musste der Anteil der Reaktion im Gasraum gegenüber den Vorgängen an der bestrahlten Oberfläche eine grosse Rolle spielen. Die Versuche wurden daher mit der härteren Strahlung 0·82 Å und mit einer zehnmal grösseren Metallfläche wiederholt. Als Metall wurde Feinsilber genommen, weil bei dieser im unbestrahlten Zustand sicher neutralen Substanz ein positiver oder negativer Einfluss der Bestrahlung leicht erkennbar werden musste. An einem Gestell von Feinsilberdrähten wurden fünf fast den ganzen Querschnitt des Reaktionsgefässes ausfüllende Scheiben von 0·001 mm starker Feinsilberfolie befestigt, so dass das Gefäss dadurch in sechs Zellen mit dünnen Silberscheidewänden eingeteilt war. Die Scheiben standen in Abständen von je 0·5 cm voneinander im vorderen Teil des Gefässes. Die härtere Strahlung trat durch alle Silberscheiben hindurch, deren beide Seiten also als bestrahlte Flächen zu gelten hatten. Um das Strömen des

Gases zu erleichtern, waren die Folien mit einzelnen Nadelstichen durchlöchert. Zunächst wurde nun der gleichzeitige Umsatz in dem Vergleichsgefäss und in dem Versuchsgefäss bestimmt, ohne dass das Gestell mit den Silberblättern eingesetzt war. Aus dem ebenfalls bestimmten Absorptionsvermögen der Silberblätter (45%) liess sich nun berechnen, in welchem Verhältnis sich der Umsatz in dem Versuchsgefäss vermindern musste, wenn die Folien als absorbierende Zellenscheidewände eingeführt wurden. Wenn die Folien ausschliesslich absorbierend wirkten und ihre Oberflächen die Reaktion in keiner Weise beeinflussten, mussten sich die gleichzeitigen Ausbeuten in den beiden Gefässen zueinander verhalten wie 1:0·30. Gefunden wurden statt dessen die folgenden Zahlen 1:0·26 (0·25; 0·27; 0·25; 0·26). Nun ist der berechnete Wert infolge der nicht ganz gleichmässigen Dicke und Anordnung der Folien und infolge ihrer einzelnen Löcher mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, und trotz der sorgfältigsten Reinigung des metallischen Einbaues konnten doch Spuren von Unreinheiten daran haften geblieben sein, die alle verlangsamend auf die Reaktion wirken mussten. Schliesslich kann auch die Vergrösserung der Wandoberfläche an sich etwas hemmend gewirkt haben[1]). Das Ergebnis ist offenbar dahin zu deuten, dass die Röntgenbestrahlung die Silberfolie weder positiv noch negativ katalytisch wirksam gemacht hat. Von der Auffassung aus, dass die chemischen Wirkungen der Röntgenstrahlen Wirkungen der ausgelösten Sekundärelektronen sind, ist dieses Ergebnis ganz verständlich, da die Gesamtenergie der aus der Metallfläche in den Gasraum austretenden Photoelektronen gering ist gegenüber der Gesamtenergie derjenigen Elektronen, die immer noch durch die Absorptionsakte in dem Gase entbunden werden.

Der Anordnung nach am nächsten kommt den beschriebenen Versuchen eine Untersuchung von Harker[2]) über einen Einfluss der Röntgenbestrahlung auf die katalytische Kraft von fein verteiltem Kupfer gegenüber der Hydrierung von Äthylen bei Zimmertemperatur. Da es sich hierbei um eine Reaktion handelt, die ausschliesslich am Kontakt und nicht wie die Chlorknallgasreaktion im Raume erfolgt, sind die beiden Fälle nicht völlig miteinander vergleichbar. Harker hat gefunden, dass ein Einfluss der Röntgenbestrahlung, der

[1]) Vgl. Chapmann und Grigg, J. chem. Soc. London **1928**, 3233. Ferner Launer, H. F., Diss. Berlin 1934. [2]) Harker, G., J. Soc. chem. Ind., Chem. a. Ind. Transact. **51** (1932) 314 bis 316.

absolut immer nur gering ist, sich besonders beim Beginn der Bestrahlung bemerkbar macht, und zwar im Sinne einer Reaktionsbeschleunigung. Dabei sind die auf den Kontakt aufgestrahlten Energiemengen verhältnismässig klein (3 mA, 25 kV, etwa 14 cm Fokusabstand, Bestrahlungszeiten von je 10 Min.). Er führt dies auf eine Steigerung des Adsorptionsvermögens des Kupferkontaktes für Wasserstoff zurück. Der Befund wäre aber auch zu verstehen, wenn man annimmt, dass eine allmählich während der Reaktion sich einstellende Vergiftung des Kontaktes mit irgendeiner Verunreinigung durch das Einschalten einer Röntgenbestrahlung beseitigt würde, z. B. durch Reaktion mit dem Wasserstoff. Da der Fortschritt der Reaktion an der Druckabnahme gemessen wird, so würde das Verschwinden von Wasserstoff (z. B. durch Reaktion mit einer geringen Menge von Kupferoxydul) allein schon eine Reaktionsbeschleunigung vortäuschen können. Besonders wichtig erscheint die Angabe, dass bei der Bestrahlung des Kupferkontaktes in einer reinen Wasserstoffüllung der Druck etwas gesunken sei (entsprechend einer Vermehrung der adsorbierten Menge um etwa 2%) und nach dem Aufhören der Bestrahlung wieder angestiegen sei. Über diesen Versuch werden keine genauen Zahlenangaben gemacht. Die Sicherstellung der von HARKER gegebenen Deutung gegen jeden möglichen Einwand wäre von erheblichem Interesse.

Herrn Professor BODENSTEIN danken wir für sein tätiges Interesse an unserer Arbeit.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft dankt der eine von uns (S. GÖTZKY) für die Bewilligung eines Stipendiums.

(Vorläufige Mitteilung.)

Beiträge zur Bestimmung der Abstufung der Polarität des Aminstickstoffes in den organischen Verbindungen.

Von

Dan Rădulescu und Octavian Jula.

(Eingegangen am 5. 6. 34.)

Die Abstufung der Polarität des *N*-Stickstoffatoms in den Aminverbindungen äussert sich auch in den entsprechenden Werten *U* der Neutralisationswärmen. Nur die Affinitätswerte der Komplexbildungsreaktion sind der Polaritätsgrösse proportional.

Sowohl die Bildung der Ammoniumsalze wie die der komplexen Ammoniakate sind auf die negative Polarität des Stickstoffatoms zurückzuführen: Die drei neu hinzugekommenen Elektronen im Stickstoffoktett geben dem letzteren eine starke negative Ladung, die von den drei positiven Substituenten nur unvollkommen „verdeckt" wird, so dass in unmittelbarer Nähe des Stickstoffatoms ein mehr oder weniger stark negatives Potential auftritt. Dieses Potential bewirkt die Anlagerung des Aminmoleküls an ausgesprochen polar-positive Atome anderer Moleküle: Wasserstoffion, Metallkation usw.

$$\begin{matrix} R \\ \vdots\ddot{N}\vdots R \\ R \end{matrix} + A^- H^+ \longrightarrow \left[\begin{matrix} R \\ H\vdots\ddot{N}\vdots R \\ R \end{matrix}\right]^+ A^-$$

Die Affinität einer Komplexbildungsreaktion wäre dann in erster Linie auf die elektrische Arbeit in den entgegengesetzt „polaren" atomaren Feldern zurückzuführen. Man könnte also geneigt sein, diese als das Mass der Polarität anzunehmen. Nun ist aber eine derartige Annahme als solche ungerechtfertigt, vor allem weil ausser deren Arbeit noch weitere Zusatzglieder in dem Affinitätswert auftreten müssen, z. B. elektrische Mitwirkung des Mediums (Lösungsmittels), in dem die Umsetzung stattfindet; Neuanordnung der Radikale *R* um das *N*-Atom bei der Umsetzung usw. Von einer direkten Messung der Polarität selbst, auf diesem Wege, kann also keine Rede sein.

Eben diese Betrachtungen lassen aber zuerst eine vergleichende Schätzung und eine einigermassen genaue Bestimmung der Grössen-

verhältnisse der Polaritäten analog konstituierter Substanzen unter bestimmten Verhältnissen als möglich erscheinen. Gegeben sei eine Anzahl Verbindungen mit demselben polar-negativen Atom, eine Anzahl Amine z. B. Lässt man sie unter denselben Bedingungen mit einer Anzahl von positiv-polaren Verbindungen reagieren, und bekommt man mit jedem polar-positiven Komplexbildner dieselbe Reihenfolge der Affinitätsgrössen, so ist man berechtigt, diese Reihenfolge als die der Polaritätsgrösse in der Reihe anzunehmen. Ergibt sich dabei eine durchweg gleichbleibende Proportionalität zwischen den Messwerten in einer grossen Reihe von unter verschiedenartigen Bedingungen ausgeführten Reaktionen, so ist dann diese Proportionalität als den Polaritätsgrössen entsprechend zu betrachten. Ohne den Gedanken weiter auszuspinnen sieht man, dass der Versuch an sich von manchem Standpunkt aus interessant erscheint, wie frühere optische[1]) und elektrochemische[2]) Messungen es schon bezeugt haben.

2. Nun ist bekanntlich die Bestimmung der Affinität bei einer dazu erforderlichen grossen Anzahl Reaktionen in diesem Gebiete keineswegs eine leichte und schnell auszuführende Arbeit. Vor deren planmässiger Ausführung erschien es ratsam, gleichsam als „Stichproben" einige Vorversuche anzustellen, um die theoretischen Erwartungen mit dem Experiment zu vergleichen.

Da für einige der bis jetzt untersuchten Ammoniumbildungen der Temperaturgradient der Affinität sich als fast identisch ergab, wurde in erster grober Annäherung statt A die Wärmetönung U in Betracht gezogen. Wie wir in einer der folgenden Arbeiten beweisen werden, war dies Verfahren an sich kein Wagnis und für die ausgesuchten Fälle erst recht nicht. Es handelte sich also zuerst darum, festzustellen, ob — bei einer beliebigen Reihe von Aminen, mit verschiedenartig konstituierten Säuren und unter verschiedenen Bedingungen — die Reihenfolge der U-Werte bei der Ammoniumbildung dieselbe bleibt. Träfe das auch nur annähernd zu, so wäre man berechtigt anzunehmen, dass das für die A-Werte erst recht der Fall sein wird.

Wir massen also die Wärmetönung der Ammoniumbildung von verschiedenen Basen mit verschiedenen Säuren sowohl in wässerigen Lösungen wie in wasserfreien Säuren als Lösungsmittel und fanden unsere Vermutung ziemlich gut bestätigt. Eine Anzahl dieser Ergebnisse

[1]) Siehe Rădulescu, Dan und Alexa, V., Z. physik. Chem. (B) 8 (1930) 395.
[2]) Siehe nachfolgende Notiz.

ist in der beigegebenen Tabelle 1 zusammengestellt. Wie ersichtlich, bleibt trotz der Verschiedenheit der Absolutwerte die Reihenfolge der *U*-Grössen im grossen und ganzen dieselbe. Dadurch aber erscheint die langwierige Arbeit der Bestimmung der Affinitätswerte nicht aussichtslos; wir haben sie in Angriff genommen und bitten, uns dies Arbeitsfeld für kurze Zeit zu überlassen.

Tabelle 1. Wärmetönungen der Ammoniumbildung von sechs verschiedenen Aminen in überschüssigen wasserfreien organischen Säuren und wässerigen verdünnten Mineralsäuren bei 15° bis 18°.

Amin	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure	*HCl* 2 norm.	SO_4H_2 2 norm.
Dimethylanilin	12866	5119	6611	7308	6574
Chinolin	12959	5282	5954	7240	6897
o-Toluidin	12940	6499	7588	7716	7971
Anilin	13190	6972	9204	7590	7762
Pyridin	14481	6863	7770	7908	8097
Piperidin	21721	17198	16843	19694	18609

Versuchsteil.

Die Messung der Wärmetönung erfolgte in DEWAR-Gefässen von 250 cm^3 mit besonderer Sorgfalt nach der Methode von U. FISCHER[1]). Jede Messung wurde mindestens fünfmal wiederholt und die Reproduzierbarkeit war so vorzüglich, dass die grösste Abweichung vom Mittelwert fast nie 0·6% überstieg. Im allgemeinen sind die Werte bis auf 0·3% reproduzierbar.

Unter diesen Bedingungen verdienen unseres Erachtens die von uns durchgeführten Messungen der spezifischen Wärmen der absolut wasserfreien und besonders reinen hier angeführten Substanzen eine besondere Erwähnung. Nachfolgende Tabelle 2 gibt die erhaltenen Werte nebst der entsprechenden Werte anderer Forscher.

Zusammenfassung.

Die Neutralisationswärmen verschieden konstituierter *N*-Basen in drei wasserfreien organischen Säuren und in zwei wässerigen Säuren ergaben trotz der Verschiedenheit der Bedingungen ungefähr dieselbe Reihenfolge. Es ist nach im Gange befindlichen Messungen der Affinitätswerte zu erwarten, dass sich für diese nicht nur dieselbe Reihenfolge, sondern auch eine ziemlich gute Proportionalität ergeben wird.

[1]) FISCHER, U., Z. anorg. allg. Chem. **78** (1912) 57.

Tabelle 2. Spezifische Wärmen einiger organischen Substanzen bei 15° bis 18°.

Substanz	$t°$	Spez. Wärme c	Mol. Wärme C	Höchster Fehler in Proz.	Andere Messungen von c		
					c-Werte	Autor	Temperaturintervall in Grade
Ameisensäure	17	0·5189	23·8	± 1·1055	0·522	(19)	bei 18—56
					0·532	(19)	„ 17—82
					0·524	(7)	„ 3—80
					0·511	(13)	„ 57·25
					0·552	(4)	„ 85—150
					0·536	(8)	„ 16—50
Essigsäure	16—17	0·4790	28·7	± 0·740	0·473	(14)	„ 12—21
					0·480	(2)	„ 17
					0·487	(22)	„ 20
					0·5118	(8)	„ 20—50
					0·4932	(12)	„ 21—52
					0·5118	(18)	„ 20—61
					0·522	(3)	„ 20—96
					0·5026	(19)	„ 15—64
					0·5357	(19)	„ 18—11
					0·532	(10)	„ 22—11
					0·532	(6)	„ 10—90
					0·489	(15)	„ 20·5
Propionsäure	16	0·5143	38·0	± 0·4855	0·536	(7)	„ 35—105
					0·560	(11)	„ 21
HCl 2 norm.	15	0·9479	—	± 0·194	—	—	—
SO_4H_2 2 norm.	16	0·9061	—	± 0·6505	—	—	—
Anilin	15	0·4716	43·8	± 0·232	0·512	(20)	„ 8—82
					0·523	(20)	„ 12—138
					0·464	(17)	„ 12—150
					0·498	(16)	„ 20—60
					0·538	(21)	„ 92·5
					0·548	(9)	„ 21—167
					0·491	(22)	„ 20
					0·514	(6)	„ 15
					0·529	(6)	„ 50
					0·497	(1)	„ 10
					0·499	(1)	„ 20
					0·520	(1)	„ 50
Dimethylanilin	15—17	0·4137	50·0	± 1·510	0·4434	(20)	„ 8—32
					0·4907	(20)	„ 11—139
					0·482	(11)	„ 22—188
					0·418	(5)	„ 0—20
o-Toluidin	15	0·4502	48·2	± 0·699	0·5234	(20)	„ 12—139
					0·524	(9)	„ 22—195
					0·536	(21)	„ 94
Pyridin	16	0·3912	30·9	± 0·728	0·405	(22)	„ 20
					0·431	(10)	„ 21—108
					0·395	(5)	„ 0—20
Piperidin	17	0·4797	40·8	± 0·703	0·523	(10)	„ 20—97
Chinolin	16—17	0·3046	39·3	± 0·508	0·352	(5)	„ 0—20

Literatur, betreffend spezifische Wärme.

1. Bartoli, Rend. Istit. Lombardo Sci. (2) **28** (1895) 1032.
2. Baud, Ann. Chim. Physique (4) **2** (1903) 569.
3. Berthelot, Ann. Chim. Physique (5) **12** (1877) 529.
4. Berthelot und Ogier, J., C. R. Acad. Sci. Paris **92** (1881) 669.
5. Branley, A., J. chem. Soc. London **109** (1916) 496 bis 519.
6. Griffiths, E. H., Philos. Mag. (5) **39** (1895) 47, 143.
7. Guillot, A., Paris 1895, 73 Seiten, J. B. Baillière et fils.
8. Ludeking, Ch., Wied. Ann. **27** (1886) 72.
9. Luginin, W., Ann. Chim. Physique (6) **27** (1892) 138.
10. — Arch. Sci. physiques nat. (4) **9** (1900) 5.
11. — Ann. Chim. Physique (7) **27** (1902) 105.
12. Marignac, Ann. Chim. Physique (5) **8** (1876) 410.
13. Massol, G. und Faucon, A., C. R. Acad. Sci. Paris **153** (1911) 268.
14. Massol und Guillot, C. R. Acad. Sci. Paris **121** (1895) 208.
15. Parks und Kelley, J. Amer. chem. Soc. **47** (1925) 2089 bis 2097.
16. Perrot, F., Arch. Sci. physiques nat. (3) **32** (1894) 145, 254, 337.
17. Petit, O., Ann. Chim. Physique (6) **18** (1889) 145.
18. Reis, V., Wied. Ann. **10** (1880) 291.
19. Schiff, R., Liebigs Ann. Chem. **234** (1886) 300.
20. — Z. physik. Chem. **1** (1887) 376.
21. Schlamp, A., Ber. Obershess. Ges. f. N. u. H. **31** (1895) 100.
22. Timofejew, W., Diss., Kiew 1905, 340 Seiten.

Clausenburg, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität.

Über die Rolle der Polarität der *N*-Atome bei der Bildung der farbigen Polynitrokomplexe der Benzolreihe.

Von

Dan Rădulescu und **Octavian Jula.**

(Eingegangen am 5. 6. 34.)

1. Bei der Bildung der farbigen Komplexe der Benzol-Polynitroderivate spielt die Grösse der Polarität der Komplexbildner die Hauptrolle.

2. Die Benzol-*H*-Atome in den farbigen Polynitroverbindungen sind bis zur Ionenbildungsfähigkeit aufgelockert.

3. In den Lösungen dieser Nitroderivate in wasserfreien Aminen befindet sich der Polynitrokomplex als Anion.

In einer früheren Arbeit[1]) hat der eine von uns die farbigen Komplexe der Benzol-Polynitroderivate mit wasserfreien Aminen als komplexe Ammoniumsalze von der allgemeinen Formel (I) aufgefasst.

Es wurden daselbst unter anderem folgende Behauptungen aufgestellt:

„c) Als stabilisierende, die farbige Form begünstigende Komplexbildner wirken nur Substanzen mit negativer Polarität, weil es den *O*-Atomen an Elektronen fehlt. Als solche fungieren Ammoniak- und Wasserabkömmlinge."

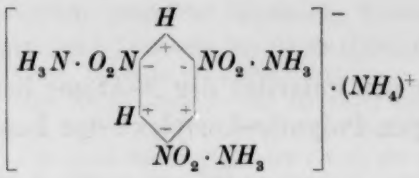
d) „Die Lage des der NO_2-Gruppe entsprechenden Maximums der Extinktion in dem Spektrum dieser farbigen Derivate wird von der Grösse der Polarität des Komplexbildners in gesetzmässiger Weise abhängig sein."

e) „Parallel mit der Erscheinung und Vergrösserung der Adsorption im Sichtbaren wird auch die Grösse der von der NO_2-Gruppe induzierten, positiven Polarität der 2, 4 und 6 *C*-Atome wachsen, so dass dadurch die Wasserstoffatome so beweglich werden, dass sie schliesslich ionogenen Charakter annehmen und mit den verschiedenen Komplexbildnern stark farbige Ammoniumsalze wie (I) geben."

f) „Wegen der Grösse der Ionen sind diese Salze leicht und weitgehend dissoziiert und sollen deswegen den elektrischen Strom gut leiten."

---

[1]) Dan Rădulescu und Alexa, V., Z. physik. Chem. (B) 8 (1930) 398.



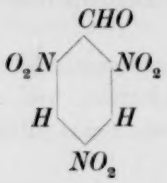
I

Nun wurde in der vorangehenden Notiz eine auf thermochemischem Wege aufgestellte Abstufungsskala der *N*-Polarität für eine Anzahl Amine aufgestellt.

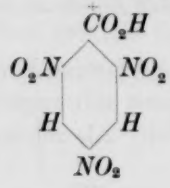
Es folgt unmittelbar, dass, wenn alle diesbezüglichen Annahmen richtig sind, die elektrolytische Leitfähigkeit eines jeden Nitroderivates in den genannten Aminen dieselbe Abstufung der Werte zeigen soll.

In derselben Notiz wird des weiteren behauptet:

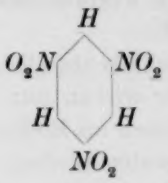
h) „Von den Verbindungen (II) bis (VII) wird die Neigung, in die farbige elektromere Form überzugehen, bei (III) am grössten, bei (VII) am kleinsten sein."



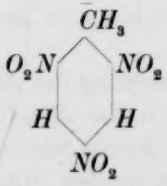
II



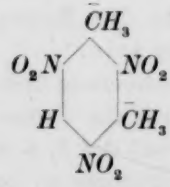
III



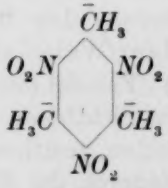
IV



V



VI



VII

l) „Die nach gewöhnlicher chemischer und optischer Methode als schwächer negativ polar erkannten Amine werden nicht mehr fähig sein, (VI) und (VII) in farbige Elektromere überzuführen."

m) „Das Anwachsen der molaren Leitfähigkeit wird streng parallel zum Anwachsen der Extinktion im Gebiet des NO_2-Maximums gehen."

Zu der damaligen Reihe tritt als neu an erster Stelle (II) hinzu das Trinitrobenzaldehyd, das auch in dieser Hinsicht von ST. SECĂREANU[1]) in meinem Laboratorium gründlich studiert wurde.

Es folgt zwangsweise aus obigen Annahmen, dass bei einem und demselben wasserfreien Amin als Lösungsmittel die Grösse der Leitfähigkeit von (II) bis (VII) abnehmen wird.

Alle diese theoretischen Voraussagungen werden vom Experiment vollauf bestätigt, wie aus den beiliegenden Tabellen ohne weiteres ersichtlich ist.

Tabelle 1. Vergleichende molare Leitfähigkeit der 0·05 norm. Lösungen von vier Trinitrobenzolderivate in vier wasserfreien Aminen bei 20°.

Lösungsmittel Amine	Eigenleitfähigkeit des Amins		Solvate (Trinitrobenzol-Abkömmlinge)			
	gemessen	nach WALDEN[2]) gef.	Trinitrotoluol	Trinitrobenzol	Trinitrobenzoesäure	Trinitrobenzaldehyd
Dimethylanilin	$2{\cdot}10 \cdot 10^{-8}$	—	0	$2{\cdot}16 \cdot 10^{-6}$	$2{\cdot}16 \cdot 10^{-6}$	$3{\cdot}28 \cdot 10^{-6}$
Anilin	$1{\cdot}04 \cdot 10^{-8}$	$1{\cdot}10 \cdot 10^{-8}$ (S. 255)	0	$4{\cdot}94 \cdot 10^{-6}$	$5{\cdot}50 \cdot 10^{-6}$	$1{\cdot}60 \cdot 10^{-6}$
Chinolin	$4{\cdot}24 \cdot 10^{-8}$	$3{\cdot}80 \cdot 10^{-7}$ (S. 257)	$2{\cdot}21 \cdot 10^{-6}$	$2{\cdot}79 \cdot 10^{-6}$	$4{\cdot}03 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}57 \cdot 10^{-4}$
Pyridin	$3{\cdot}66 \cdot 10^{-7}$	$0{\cdot}50 \cdot 10^{-7}$ (S. 251)	$1{\cdot}77 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}84 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}22 \cdot 10^{-3}$	$7{\cdot}78 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 2. Molare Leitfähigkeit von Trinitrobenzol bei verschiedenen Konzentrationen in fünf verschiedenen Aminen bei 20°.

Lösungsmittel	0·1 norm.	0·05 norm.	0·01 norm.
Dimethylanilin	$4{\cdot}33 \cdot 10^{-7}$	$2{\cdot}16 \cdot 10^{-6}$	$3{\cdot}23 \cdot 10^{-6}$
Chinolin	$1{\cdot}13 \cdot 10^{-6}$	$2{\cdot}79 \cdot 10^{-6}$	$4{\cdot}42 \cdot 10^{-6}$
Anilin	$1{\cdot}21 \cdot 10^{-6}$	$4{\cdot}94 \cdot 10^{-6}$	$6{\cdot}50 \cdot 10^{-6}$
Pyridin	$6{\cdot}73 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}83 \cdot 10^{-4}$	$5{\cdot}61 \cdot 10^{-4}$
Piperidin	$6{\cdot}57 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}86 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}81 \cdot 10^{-4}$

[1]) SECĂREANU, ST., Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931) 837 bis 842.

[2]) WALDEN, P., Leitvermögen der Lösungen, 2. Teil, S. 254 und LINCOLN, J. physic. Chem. **3** (1899) 457.

Tabelle 3. Molare Leitfähigkeit von Trinitrobenzaldehyd bei verschiedenen Konzentrationen in fünf verschiedenen Aminen bei 20°.

Lösungsmittel	0·1 norm.	0·05 norm.	0·01 norm.
Anilin	$4{\cdot}29 \cdot 10^{-7}$	$1{\cdot}60 \cdot 10^{-6}$	$2{\cdot}12 \cdot 10^{-6}$
Dimethylanilin	$1{\cdot}23 \cdot 10^{-6}$	$3{\cdot}28 \cdot 10^{-6}$	$4{\cdot}33 \cdot 10^{-6}$
Chinolin	$1{\cdot}07 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}57 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}99 \cdot 10^{-4}$
Pyridin	$1{\cdot}95 \cdot 10^{-4}$	$7{\cdot}78 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}72 \cdot 10^{-3}$
Piperidin	$8{\cdot}58 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}32 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}59 \cdot 10^{-4}$

Bemerkungen.

1. Dass hier tatsächlich gewöhnliche Elektrolyte vorliegen, beweist das in den Tabellen 2 und 3 ersichtliche Anwachsen der molaren Leitfähigkeit mit der Verdünnung (Auszug aus einer grösseren demnächst anderswo erscheinenden Arbeit).

2. Der Vergleich der Dissoziationsfähigkeit auf Grund des Vergleiches der Leitfähigkeit äquimolekularer verdünnter Lösungen ist theoretisch begründet durch die konstitutiv annähernd gleiche Grösse und Beweglichkeit der Ionen.

3. Die bei einigen aminischen Lösungen konstant auftretenden Anomalien (wie beim Piperidin in den Tabellen 2 und 3) bilden bekannte für diese Lösungsmittel charakteristische Erscheinungen, die von WALDEN[1]) u. a. schon früher besprochen und erklärt worden sind.

[1]) WALDEN, P., Leitvermögen der Lösungen, 2. Teil, S. 254 und LINCOLN, J. physic. Chem. **3** (1899) 457.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.

Über die Adsorption von Sauerstoff und Wasserstoff an kompaktem Platin[1]).

Von

Hans Reischauer.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 7. 34.)

Es wird das Verhalten von kompaktem Platin gegen Wasserstoff und Sauerstoff bezüglich Adsorption und katalytischer Vereinigung untersucht. Es zeigt sich, dass Wasserstoff in einem Temperaturbereich von 20° bis 700° C bei Drucken unterhalb $5 \cdot 10^{-2}$ mm *Hg* nicht merklich adsorbiert wird. Auch Sauerstoff wird bei Zimmertemperatur nicht merklich adsorbiert. Dagegen findet bei höheren Temperaturen „aktivierte Adsorption" statt, und zwar ergeben sich zwei Arten von Adsorption, die mit zwei verschiedenen Aktivierungswärmen verknüpft sind und die in verschiedenen Temperaturgebieten erfolgen. Der Bruchteil der Platinoberfläche, welcher für die eine oder die andere Art der Adsorption zur Verfügung steht, hängt von der Vorbehandlung des Platins ab, während die gesamte adsorbierte Sauerstoffmenge innerhalb dieser Versuchsvariationen konstant blieb und etwa fünf „Schichten" entsprach. Die Adsorptionsgeschwindigkeit ergibt sich im wesentlichen druckunabhängig, was durch die Annahme gedeutet wird, dass der Adsorptionsvorgang durch die Vermittlung von „Eingangsatomen" erfolgt, die nur einen geringen Teil der *Pt*-Oberfläche ausmachen. — Bei der Adsorption mit niederer Aktivierungswärme beobachtet man anfangs eine besonders hohe Adsorptionsgeschwindigkeit, die aber im Lauf der Versuche verschwindet. Dieser mit höherer Geschwindigkeit adsorbierte Sauerstoff reagiert besonders leicht mit Wasserstoff. Ob die hier wirksamen besonderen *Pt*-Atome mit den „Eingangsatomen" identisch sind, kann noch nicht bewiesen werden.

Eine Kenntnis der Adsorption von Gasen an kompaktem Platin ist aus verschiedenen Gründen wünschenswert. Ganz allgemein wegen der grossen Häufigkeit, mit welcher das Metall im Laboratorium zu Versuchszwecken benutzt wird, besonders aber wegen der Bedeutung der Gasadsorption für die Katalyse und für die lichtelektrischen und verwandten Erscheinungen. Eine direkte systematische Untersuchung liegt aber bisher nicht vor. Gelegentliche Versuche von LANGMUIR[2]) haben einige Hinweise gegeben, im grossen und ganzen sind wir jedoch nur über die Adsorptionsverhältnisse an feinverteiltem Platin (z. B.

[1]) Vgl. die nachstehende Arbeit von E. SCHAAFF. [2]) LANGMUIR, J. Amer. chem. Soc. **40** (1918) 1361.

Mohr) orientiert[1]). Es ist nun zu erwarten, dass sich dieses von massivem Platin nicht nur durch die Grösse der Oberfläche, sondern auch durch deren Qualität unterscheidet. Die neueren allgemeinen Kenntnisse über Adsorptionsmechanismen liessen eine Inangriffnahme der Untersuchung aussichtsreich erscheinen.

Eine Gefahr, dass durch Lösung von Wasserstoff in Platin die Resultate gefälscht werden, ist bei einigermassen starken Sorptionen nicht anzunehmen, da die Löslichkeit von Wasserstoff in Platin sehr klein gefunden worden ist[2]). Bei 827° C lösen sich $9 \cdot 10^{-8}$ g/g, bei tieferen Temperaturen noch weniger. Bei Wahl einer dünnen Platinfolie und bei der später zu beschreibenden Versuchsanordnung fällt die gelöste Menge in die Fehlergrenze der Adsorptionsmessung. Um sogleich handliche Zahlen zu geben, wird im folgenden die adsorbierte Menge in „Schichten" angegeben. Dabei ist für die Berechnung eine (100)-Ebene des kubisch-flächenzentriert kristallisierenden Platin als Oberfläche angesetzt, auf der sich pro Quadratzentimeter $1{\cdot}3 \cdot 10^{15}$ Atome befinden (Atomabstand 3·9 Å). Eine einfache Schicht bedeutet dann, dass unter dieser Annahme auf 1 Platinatom in der Oberfläche 1 Sauerstoffmolekül kommt.

Experimentelle Ausführung.

Die ersten Untersuchungen wurden gleich mit allen Vorsichtsmassregeln ausgeführt, um die möglichen Fehlerquellen erkennen zu können. Bei der dazu verwandten Apparatur (Fig. 1) wurden die eigentlichen Versuche (nach dem Vorbereiten und Ausheizen) in einem von allen Hähnen und von Gasfallen abgeschmolzenen System in Abwesenheit irgendwelchen anderen Metalls als der untersuchten Folie vorgenommen.

Die Folie befand sich zunächst im Quarzrohr *A*, das durch ein Quarz–Glasübergangsrohr an die Apparatur angeschmolzen war. Die Folie war über den Quarzkäfig *C* gelegt. Nachdem sie durch einen über *A* geschobenen Ofen ausgeheizt war, wurde sie samt dem Käfig unter Vermittlung eines kleinen in Quarz eingeschmolzenen Eisen-

[1]) Taylor, Kistiakowsky und Perry, J. physic. Chem. **34** (1930) 799. Maxted, J. chem. Soc. London **1930**, 2093. Taylor und Burns, J. Amer. chem. Soc. **43** (1921) 1271. Gutbier und Maisch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **52** (1919) 1368. Benton, J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 1850. Sieverts und Jurisch, Heraeus-Festschrift **1930**, 97. Maxted, J. chem. Soc. London **1931**, 2203. Prichard und Hinshelwood, J. chem. Soc. London **127** (1925) 806. [2]) Borelius, Ann. Physik **83** (1927) 121. Sieverts und Jurisch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **45** (1912) 221.

stabes mit Hilfe eines Magneten in das Glasrohr *J* geschoben. Darauf wurde der Quartzteil, an dem sich etwa von der Folie verdampftes *Pt* kondensiert haben könnte, bei *D* abgeschmolzen. Das Abschmelzen dieses weiten Rohres unter Vakuum gelang im allgemeinen glatt. In zwei Kontrollversuchen wurde festgestellt, dass die dabei freiwerdende Gasmenge zu vernachlässigen war. Selbstverständlich war die Abschmelzstelle wie die ganze Glasapparatur vorher gut ausgeheizt, und

Fig. 1.

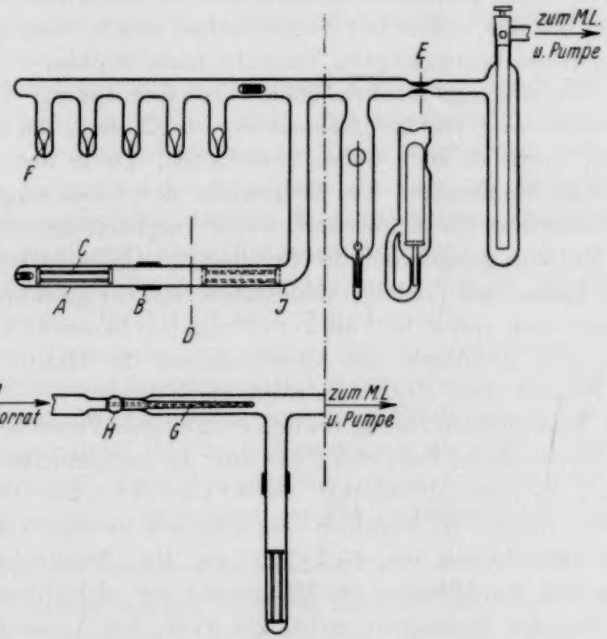


Fig. 2.

zwar war eine elektrisch heizbare Haube hergestellt worden, die die ganze Glasapparatur mit einem Abstand von etwa 5 mm umgab.

Danach wurde bei *E* abgeschmolzen, schliesslich wurde dem H_2, dessen Adsorption gemessen werden sollte, durch Zertrümmern der Ampullen *F* der Weg zur *Pt*-Folie freigegeben. Die Ampullen waren vor dem Füllen mit H_2 gut ausgeheizt.

Später zeigte sich, dass diese Vorsichtsmassregeln für den Zweck der Untersuchung überflüssig waren. Die Folie wurde also (Fig. 2) in dem Quarzrohr belassen, das Gas (nunmehr kam auch O_2 zur Unter-

suchung) wurde durch eine Kapillare G eingelassen. Das Volumen zwischen dem (Kapillar-)Hahn H und der Spitze der Kapillare musste möglichst klein gehalten werden, so dass sich eine Gasfalle hier nicht anbringen liess. Die deshalb während der Versuche durch die Kapillare eindringenden geringen Mengen Fettdampf erwiesen sich jedoch nicht als störend. Auch von der Pumpe wurde nicht mehr abgeschmolzen.

Der zur Untersuchung kommende (Bomben-, Elektrolyt-)Wasserstoff war durch ein Palladiumrohr diffundiert; der (Bomben-)Sauerstoff perlte durch konzentrierte Schwefelsäure und wurde nicht weiter gereinigt, da sich schon bei Vorversuchen zeigte, dass die Verunreinigungen die beabsichtigten Versuche nicht störten.

Bei den eingangs beschriebenen Versuchen war die Verwendung eines Quarzfaden-(Coolidge-)Manometers unerlässlich. Da es sich sehr bewährte, wurde es auch weiter beibehalten. Da in die Abklingzeit des Coolidge-Manometers das Molgewicht des Gases eingeht, ergab sich so ausserdem die Möglichkeit, durch Vergleich der Ablesung mit der am McLeod gelegentlich die Reinheit des Gases zu kontrollieren.

Der Faden des Coolidge-Manometers war so gewählt, dass der Messbereich sich von $1 \cdot 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-2}$ mm (bei Sauerstoff) erstreckte. Die Zeit zum Abklingen des Ausschlags auf die Hälfte betrug bei diesen Grenzen etwa 1000 bzw. etwa 20 Sekunden.

Das Messvolumen betrug bei den endgültigen Versuchen 380 cm^3. Die Stärke der ersten Folie war 0·013 mm, die beiderseitige Oberfläche 100·6 cm^2, so dass „1 Schicht" $100{\cdot}6 \cdot 1{\cdot}3 \cdot 10^{15} = 1{\cdot}3 \cdot 10^{17}$ Atomen entsprach. Ebensoviel Moleküle Gas erzeugen in dem Volumen von 380 cm^3 einen Druck von $10{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$ mm Hg. Damit ist die Umrechnung von der Ablesung am Manometer auf „Schichten" gegeben.

Da bei den Versuchen nicht alle Teile der Apparatur gleiche Temperatur hatten, musste an den Manometerablesungen eine Korrektur angebracht werden, die durch Leerversuch ermittelt war.

Die obere Grenze des Messbereichs des Coolidge-Manometers wurde oben zu $2 \cdot 10^{-2}$ mm Hg angegeben. Die adsorbierte Menge entsprach aber Drucken von bis zu $5 \cdot 10^{-2}$ mm Hg, das Gas musste deshalb gegebenenfalls portionsweise zugegeben werden.

Ergebnisse der Messungen.

1. Adsorption von H_2 an blankem Pt zwischen 20° und 700° C.

Die mit allen Vorsichtsmassregeln im abgeschmolzenen, von sonstigen Metallen und fettfreien System ausgeführten Versuche

zeigten in keinem Falle Adsorption von H_2 an entgastem *Pt*. Bei diesen Versuchen hätte eine Adsorption bemerkt werden müssen, wenn sie 0·03 Schicht betrüge. Findet also, wie nach den Untersuchungen an Mohr und nach den aus der katalytischen Wirksamkeit gezogenen Folgerungen anzunehmen ist, eine Adsorption an aktiven Stellen statt, so verhalten sich diese aktiven Stellen zu den anderen höchstens wie 1:30. (Da sich später zeigen wird, dass die wahre für die Adsorption in Frage kommende Oberfläche des *Pt* etwa fünfmal so gross wie die makroskopische ist, kann hier sogar 1:150 als obere Grenze angegeben werden; wahrscheinlich ist der Bruchteil aber noch ganz erheblich kleiner.)

Die Entgasung wurde bei dieser Versuchen durch mehrtägiges Abpumpen bei etwa 900° C erzielt. Bei den späteren Versuchen mit O_2 zeigte sich, dass schon eine niedrigere Temperatur und kürzere Zeiten zur Entgasung der Oberfläche (im hier zur Rede stehenden Sinn wenigstens der nicht aktiven 97 %) ausreichen. An diesen Stellen findet also bestimmt keine H_2-Adsorption statt.

Untersucht wurde ein Temperaturbereich von 20° bis 700° C und ein Druckbereich bis hinauf zu $5 \cdot 10^{-2}$ mm *Hg*.

Weitere Untersuchungen wurden mit der veränderten Apparatur bei etwas geringerer Messgenauigkeit vorgenommen. Bei ihnen wurde zum Teil nach der Entgasung noch eine Erhitzung in Knallgas auf 300° C eingeschaltet, was nach Langmuir[1]) zu einer „Aktivierung" des *Pt* führen soll. Danach wurde von neuem einige Stunden entgast. Adsorption von H_2 war wiederum nicht zu bemerken.

2. Adsorption von Sauerstoff an blankem Platin zwischen 20° und 800° C.

Die Versuche wurden sämtlich mit der veränderten Versuchsanordnung durchgeführt. Zwischen den einzelnen Versuchen wurde aus später (vgl. S. 406) zu besprechenden Gründen, soweit nichts anderes bemerkt ist, jeweils ein Erhitzen in Knallgas vorgenommen.

Bei Zimmertemperatur ist in mehreren Tagen keine Adsorption zu bemerken. Erst beim Erwärmen auf etwa 120° C setzt allmählich die Adsorption ein, bei 250° C ist diese Adsorption im allgemeinen innerhalb weniger Minuten vollendet. Steigert man die Temperatur weiter, so findet zunächst keine weitere Adsorption statt. Erst bei etwa 400° C setzt ziemlich plötzlich erneute Adsorption ein.

[1]) Langmuir, loc. cit. H_2- oder O_2-Überschuss änderte nichts an diesem Ergebnis.

Die Adsorption von O_2 an *Pt* bedarf also einer Aktivierungswärme, und zwar gibt es zwei verschiedene Arten von Adsorption nebeneinander bei dem gleichen Versuch, die durch verschiedene Höhe der Aktivierungswärme deutlich voneinander unterscheidbar sind.

Dies wird belegt durch Fig. 3, bei dem die Temperatur kontinuierlich mit einer passenden Geschwindigkeit gesteigert wurde. Die Kurve des gleichzeitig gemessenen O_2-Druckes im Gasraum zeigt deutlich die zwischen den beiden Adsorptionsarten liegende Diskontinuität.

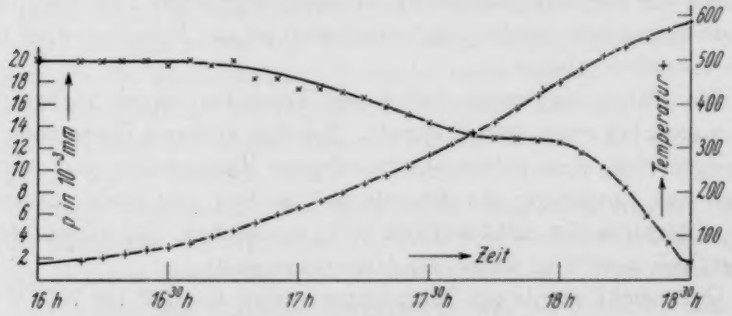


Fig. 3. Die zwei Stufen der O_2-Adsorption.

Bezüglich der nach den beiden Arten adsorbierten Mengen ist das Ergebnis dies: Die gesamte nach den beiden Arten adsorbierte Menge ist stets mit befriedigender Genauigkeit die gleiche von etwa 5 ($\pm 0{\cdot}5$) Schichten. Nach der der Umrechnung zugrundeliegenden Annahme ist also die wahre Oberfläche des *Pt* fünfmal so gross wie die makroskopische. Dagegen nimmt die Menge des bei der niedrigeren Temperatur adsorbierten O_2 im Lauf der an einer Folie gemachten Versuche allmählich zu auf Kosten des bei der höheren Temperatur adsorbierten. Schliesslich wird das Verhältnis der nach den beiden Arten adsorbierten Mengen konstant etwa 40:60.

In der Tabelle 1 sind alle Ergebnisse verzeichnet, die an der jeweils frisch mit Knallgas behandelten Folie erzielt wurden.

Weitere Versuche zeigen, dass der gesamte bei beiden Stufen adsorbierte O_2 bei 800° C in wenigen Stunden abpumpbar ist. Nach dem Abpumpen ist stets innerhalb der Fehlergrenze die gleiche Menge O_2 wieder adsorbierbar wie bei dem vorhergegenden Versuch. Diese Versuche zeigen gleichzeitig, dass die Vergrösserung der bei niedriger Temperatur adsorbierbaren Menge nicht auf die Summierung der Erhitzungsdauer des *Pt* zurückzuführen ist, sondern dass die Oberfläche

Tabelle 1. Adsorbierte Menge (in Schichten).

Versuch Nr.	Folie	1. Stufe	2. Stufe	Gesamt
41	2 frisch	0·6	4·5	5·1
41a	2 frisch	0·8	4·9	5·7
6a	1 frisch	0·8		
11	1	0·7		
15	1	0·8		
20	1	0·9		
26	1	1·6		
30	1	1·8		
31	1	(2·7)		
34	1	1·8	2·9	4·7
36	1	1·7		
37	1			5·2
39	1 ↓			4·6
39a	1 alt	1·8	2·8	4·6

des *Pt* nur durch die an ihm vor sich gehende Knallgasreaktion umgeformt wird.

Die Druckabhängigkeit der Adsorption wurde nicht systematisch untersucht. Sie scheint in dem untersuchten Druckbereich sehr gering zu sein, denn es ergaben zwei aufeinander folgende Versuche für die bei mittlerer Temperatur verlaufende Adsorption z. B.

bei $p =$	2	21	10^{-3} mm *Hg*
ads. Menge	1·40	1·55	Schichten.

Alle folgenden Versuche wurden solange fortgeführt, bis bei einem Gasdruck von etwa $20 \cdot 10^{-3}$ mm *Hg* keine Adsorption mehr erfolgte; alle erhaltenen Resultate beziehen sich also auf den nahezu gesättigten Zustand.

Untersucht wurde ferner die Geschwindigkeit, mit der die Adsorption verläuft. Die Ergebnisse sind in mehrerlei Hinsicht interessant.

Sämtliche folgende Figuren zeigen zunächst, dass die Adsorptionsgeschwindigkeit in weiten Grenzen vom Aussendruck unabhängig ist.

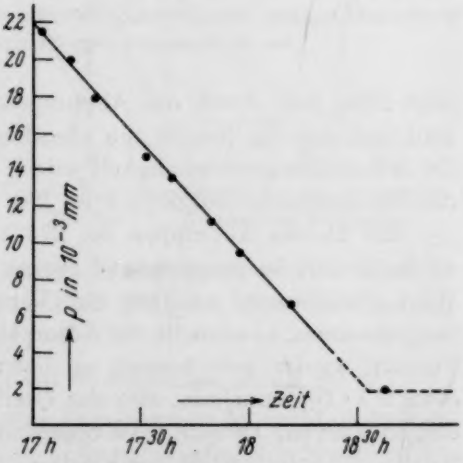


Fig. 4. Zeitlicher Verlauf der O_2-Adsorption. $T = 800°$ C, gealterte Folie. Die Adsorptionsgeschwindigkeit ist nicht druckabhängig. (Teilstück der Kurve.)

Besonders einwandfrei geht dies aus Fig. 4 hervor, die das Fortschreiten der Adsorption von etwa $^1/_3$ bis etwa $^2/_3$ Besetzung zeigt. (Wie im experimentellen Teil erwähnt, musste der Sauerstoff wegen des beschränkten Messbereichs des Coolidge-Manometers portionsweise zugegeben werden, Fig. 4 zeigt also das Verschwinden der zweiten Portion von dreien.)

In Fig. 5 sind Versuche dargestellt, die sich nur mit dem bei niedriger Temperatur ablaufenden Teil der Adsorption befassen. Vor Beginn der Aufnahme der ersten (steilsten) Kurve war die Folie in Knallgas erhitzt worden, nach der Aufnahme wurde sie bei 275° C 1 Stunde abgepumpt, danach wurde Kurve 2 aufgenommen, schliesslich nach wiederum 2 Stunden Abpumpen bei 275° C Kurve 3. Es

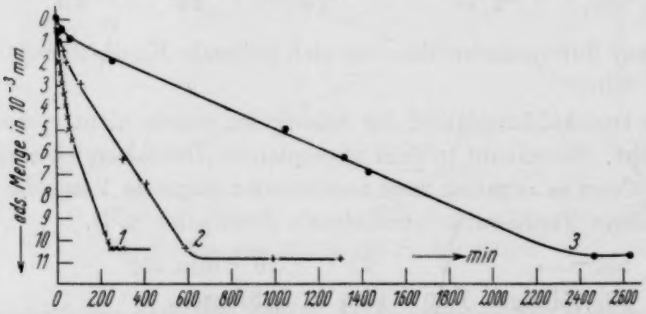


Fig. 5. Zeitlicher Verlauf der O_2-Adsorption. $T = 275$ ° C, frische Folie. Vor der druckunabhängigen Adsorptionsgeschwindigkeit zeigt sich eine höhere. Der Knick zur Horizontalen zeigt Sättigung (bei 275 ° C) an.

zeigt sich, dass durch das Abpumpen die Sauerstoffschicht entfernt wird und dass die jeweils neu adsorbierte Menge stets die gleiche ist, die Adsorptionsgeschwindigkeit jedoch zurückgeht; das Verhältnis der Adsorptionsgeschwindigkeiten ist 2·9:1·5:0·5 ($\cdot 10^{-5}$ mm/min).

Ein blosses Abpumpen bei 275° C versetzt also die Folie nicht wieder in den Ausgangszustand zurück (Näheres darüber siehe unten). Wird anschliessend an diese drei Versuche ein Erhitzen in Knallgas vorgenommen, so schnellt die Adsorptionsgeschwindigkeit beim neuen Versuch wieder weit hinauf, sie betrug im vorliegenden Fall dann etwa $8{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ mm/min, also das Dreifache vom Wert der ersten der obigen Kurven. Ob sich diese Steigerung der Adsorptionsgeschwindigkeit an der jeweils frisch mit Knallgas behandelten Folie (also hier von 2·9 auf 8·5 Einheiten) monoton fortsetzt, wurde noch nicht ermittelt.

Diese drei Kurven sind ziemlich am Anfang der Versuche aufgenommen worden; sie zeigen ferner, dass bei der verhältnismässig

noch frischen Folie die ersten adsorbierten Mengen mit höherer Geschwindigkeit adsorbiert werden als die späteren (es ist daran zu erinnern, dass es sich hier nur um die bei niedriger Temperatur verlaufende Adsorption handelt). Die Menge, die mit dieser grösseren Geschwindigkeit adsorbiert wird, und die Grösse dieser Geschwindigkeit selbst nimmt wiederum (ebenso wie die dann anschliessende konstante Geschwindigkeit) in der Reihenfolge dieser Versuche ab. Auch Ausheizen in Knallgas lässt die anfängliche grössere Geschwindigkeit nicht wieder erscheinen (vgl. unten).

Fig. 6 endlich zeigt einen Adsorptionsverlauf bei hoher Temperatur, sie ist aus mehreren Ästen zusammengesetzt, die Form der Originalaufnahme ist im unteren Teil der Figur schematisch angedeutet. Sie reicht von etwa $^1/_3$ Sättigung bis zur Sättigung. Auch diese Kurve zeigt, dass die Adsorptionsgeschwindigkeit für den grössten Teil der adsorbierbaren Menge konstant ist. Erst beim letzten Viertel macht sich der Einfluss der zunehmenden Besetzung bemerkbar (Näheres über die Deutung siehe unten).

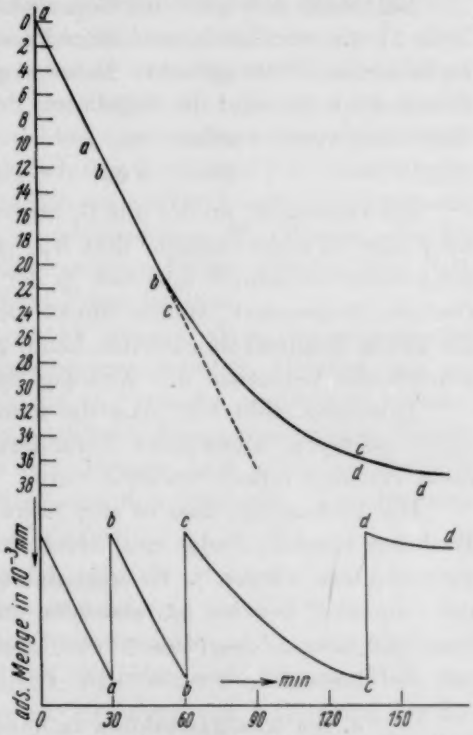


Fig. 6. Zeitlicher Verlauf der O_2-Adsorption. $T = 800°$ C. Allmähliche Sättigung.

3. Verschwinden von H_2 an mit O_2 bedecktem Pt bei 20° C.

An der Folie 1 war bei den ersten Versuchen zu beobachten, dass an mit O_2 beladenem PtH_2 verschwand. Die verschwindende Menge nahm im Verlauf der Versuche[1]) sehr rasch ab, und zwar verschwanden bei vier Versuchen 0·65 0·45 0·15 0·0 Schichten.

[1]) Vgl. S. 406.

Von diesem Zeitpunkt ab war nie wieder Verschwinden von H_2 festzustellen. Dieser Punkt fällt ungefähr mit dem zusammen, bei dem die in Fig. 5 links sichtbare grössere Geschwindigkeit nicht mehr auftritt.

Bei Folie 2 wurde (im Gegensatz zu den Untersuchungen an Folie 1) von vornherein nach dem Verschwinden von H_2 auf der mit O_2 beladenen Folie gesucht. Daher ergibt sich hier ein höherer Anfangswert, sonst sind die Ergebnisse durchaus die gleichen: bei drei Versuchen verschwanden

3·0 0·65 0·4 Schichten.

Ob wirklich H_2 an der mit O_2 bedeckten *Pt*-Oberfläche adsorbiert wird oder ob nicht vielmehr dort H_2O gebildet wird, das bei Zimmertemperatur verdampft und sich in der mit flüssiger Luft gekühlten Gasfalle kondensiert, konnte direkt nicht festgestellt werden. Dass die zweite Möglichkeit zutreffen kann, geht aus den weiter unten beschriebenen Versuchen mit Knallgas hervor[1]).

Jedenfalls steht fest, dass die schon aus den Versuchen mit O_2 allein gefolgerte allmähliche Veränderung der *Pt*-Oberfläche durch diese Versuche erneut bewiesen wird.

Die Vermutung, dass es sich nicht um Adsorption, sondern um Reaktion handelt, findet eine Stütze in Messungen, die an *Pt*-Mohr vorgenommen wurden[2]). Es zeigt sich nämlich, dass an *Pt*-Mohr, der mit Sauerstoff beladen ist, ebenfalls eine „Adsorption" von H_2, und zwar mit einer „Adsorptionswärme" von bis zu 100000 cal, die also sehr dafür spricht, dass dabei die Knallgasreaktion vor sich geht.

4. Die Knallgasreaktion an kompaktem *Pt* bei 20° C.

Die frische Folie (2) wurde durch 17stündiges Pumpen bei 800° C entgast. Sie erwies sich danach bei 20° C als nicht katalytisch wirksam. Erst nachdem einmal Sauerstoff an ihr adsorbiert und wieder heiss abgepumpt war, trat die katalytische Wirksamkeit ein. Im Unterschied zu den Ergebnissen von Langmuir war also zur „Aktivierung" nicht ein Erhitzen in Knallgas erforderlich.

Die Untersuchungen zeigten weiter, dass sowohl mit O_2 beladenes Platin, wie auch durch Abpumpen bei 800° C möglichst davon befreites, wie schliesslich auch in Knallgas erhitztes als Katalysator für die Knallgasreaktion bei Zimmertemperatur wirksam ist.

[1]) Vgl. insbesondere hierzu die nachstehende Arbeit von E. Schaaff.

[2]) Taylor, Kistiakowsky und Perry, loc. cit.

Es ergab sich, dass bei Zimmertemperatur das Verhältnis von miteinander reagierendem Wasserstoff und Sauerstoff 1·7 (±0·1):1 ist. Das gleiche Ergebnis hatten frühere Untersuchungen von TANNER und TAYLOR[1]). Dagegen hat WIIG[2]) das genau der H_2O-Bildung entsprechende Verhältnis 2:1 gefunden. WIIG führt dies darauf zurück, dass er sorgfältig darauf geachtet hat, dass nicht durch die verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeiten von H_2 und O_2 ein falsches Ergebnis vorgetäuscht wird. Diese Gefahr war jedoch auch in der bei der vorliegenden Untersuchung verwandten Apparatur ausgeschieden, und überdies ergab sich das Verhältnis 1·7:1 unabhängig davon, ob H_2 durch die Kapillare zu vorhandenem O_2 eingelassen wurde oder ob umgekehrt O_2 zu vorhandenem H_2. Warum also bei WIIG abweichend von den beiden anderen Fällen offenbar kein H_2O_2 gebildet wurde, muss eine offene Frage bleiben.

Schliesslich mag noch erwähnt werden, dass die umgesetzten Knallgasmengen wesentlich grösser sein konnten, als dass das gebildete Wasser auf der (durch die O_2-Versuche ermittelten wahren) Oberfläche Platz gehabt hätte. Auch bei Zimmertemperatur dampft also H_2O in Gegenwart einer mit flüssiger Luft gekühlten Gasfalle augenblicklich vom *Pt* fort (vgl. hierzu den Abschnitt „Verschwinden von H_2 an mit O_2 beladenem Platin"!).

Diskussion.

a) Adsorption von O_2.

1. Bei Temperaturen oberhalb 20° C war unter den vorliegenden Versuchsbedingungen keine „VAN DER WAALS-Adsorption" zu bemerken. Es bedurfte vielmehr zur Erzielung von Adsorption der Zuführung von Aktivierungsenergie, und zwar geht aus Fig. 3 hervor, dass zwei verschiedene Arten von „aktivierter Adsorption" von O_2 an *Pt* mit zwei verschiedenen Aktivierungswärmen aufgefunden sind.

LANGMUIR fand bei seinen Untersuchungen, dass

bei −180° C	+360° C
0·03	0·4

Schichten O_2 adsorbiert wurden. Bei −180° C dürfte er eine dort schon ziemlich merkliche „VAN DER WAALS-Adsorption" und bei +360° C die in den vorliegenden Versuchen bei „niederen" Temperaturen aufgefundene „aktivierte Adsorption" gemessen haben. Zu

[1]) TANNER und TAYLOR, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 1289. [2]) WIIG, J. chem. Soc. London **55** (1933) 2673.

diesen beiden kommt nun bei noch höherer Temperatur eine dritte ebenfalls „aktivierte" Adsorption neu hinzu.

2. Die bei Temperaturerhöhung bis 800° C erfolgende Gesamt-Adsorption ist, unabhängig von der Vorgeschichte des *Pt*, unveränderlich gleich etwa fünf Schichten. Der Schluss liegt nahe, dass hier nun die ganze Oberfläche des *Pt* mit O_2 bedeckt ist. Dabei sind noch zwei Möglichkeiten gegeneinander abzuwägen, nämlich einmal eine Besetzung jedes *Pt*-Atoms der Oberfläche mit 1 Molekül O_2, zum anderen auch eine Ausfüllung der Zwischenräume zwischen den so adsorbierten Molekülen (vgl. darüber unter 6).

3. Ein Teil der Oberfläche des *Pt* kann wie gesagt schon durch die mit der geringeren Aktivierungswärme erfolgende Adsorption mit O_2 bedeckt werden. Dieser Teil adsorbiert anfangs, bei einer neuen Folie, etwa 12%, später, wenn die Folie mehrmals in Knallgas erhitzt worden ist, unveränderlich etwa 40% des gesamten adsorbierbaren O_2.

4. Genauerer Aufschluss ist aus der Betrachtung der Adsorptionsgeschwindigkeit zu erhalten:

Fig. 5 zeigt in allen drei Kurven eine anfänglich grosse Adsorptionsgeschwindigkeit (vgl. 5), die aber jeweils sehr bald in eine konstante Geschwindigkeit einmündet, das Ende der bei niederer Temperatur verlaufenden Adsorption wird durch einen recht scharfen Knick gekennzeichnet.

Fig. 4 mit ihren dicht aneinander liegenden Messpunkten zeigt die konstante Geschwindigkeit besonders überzeugend (vgl. 6).

Fig. 6 zeigt schliesslich, dass bei hohen Temperaturen die Sättigung des *Pt* nicht plötzlich, sondern allmählich erreicht wird (vgl. 7).

5. Der Abfall der Adsorptionsgeschwindigkeit am Anfang (in Fig. 5 links) ist nicht mit der gleichzeitigen Druckabnahme zu erklären, da er viel zu rasch erfolgt, z. B. bei Druckabnahme um 20% sinkt die Geschwindigkeit auf $^1/_8$. Es muss sich also vielmehr um die Sättigung eines Teiles der Oberfläche handeln, der besonders leicht adsorbiert. Wie oben erwähnt, tritt dieser Effekt nur bei den ersten Versuchen an einer frischen Folie auf. Der Teil der Oberfläche, der zu dieser besonders leichten Adsorption befähigt ist, nimmt also im Lauf der Versuche rasch ab.

6. Die anschliessende über weite Strecken konstante Adsorptionsgeschwindigkeit ist sowohl bei niedriger wie bei hoher Temperatur zu beobachten. Hier ist offenbar die Geschwindigkeit druckunabhängig. Es ist also nicht die Nachlieferung von Gasmolekülen aus dem Gas-

raum der langsamste und damit die Geschwindigkeit bestimmende Vorgang, sondern ein anderer, in der Oberfläche sich abspielender.

Zur Erklärung muss angenommen werden, dass es eine beschränkte Zahl von *Pt*-Atomen gibt, an denen sich der eigentliche Adsorptionsvorgang abspielt, und dass von diesen aus der adsorbierte Sauerstoff dann auf die übrige Oberfläche weiterwandert. Dass zu diesem Abwandern eine Energieschwelle überwunden werden muss, wurde z. B. durch die Untersuchungen von VOLMER[1]) gezeigt. In diesem Fall wäre also die durch die Temperatur festgelegte Geschwindigkeit des Wegwanderns von den „Eingangsatomen" der langsamste und damit bestimmende Vorgang. Wenn der Sauerstoff erst einmal von den „Eingangsatomen" auf die glatte Oberfläche gebracht ist, kann er dann dort mit vergleichsweise viel höherer Geschwindigkeit wandern.

Nun findet sich die Konstanz der Geschwindigkeit aber bei beiden hier aufgefundenen Arten von Adsorption, beide sind durch einen Temperaturunterschied von etwa 200° getrennt. (Bei der niedrigeren Temperatur verläuft die zweite Adsorption so langsam, dass es experimentell unmöglich ist, bei konstanter Temperatur die beiden Geschwindigkeiten nacheinander zu beobachten.) Es erhebt sich hier die Frage, ob die beiden Arten dadurch unterschieden sind, dass verschiedene Sorten „Eingangsatome" wirksam werden oder dadurch, dass verschiedene Sorten anderer Atome durch die gleichen Eingangsatome mit Adsorptiv versorgt werden. Die erste Möglichkeit scheidet aus: bei der bei niederer Temperatur verlaufenden Adsorption müssten dann die dort wirkenden Eingangsatome allmählich abgesättigt werden, während in Wirklichkeit die Adsorptionsgeschwindigkeit bis zum Schluss konstant ist und dann plötzlich auf null sinkt.

Die beiden durch verschiedene Aktivierungswärme unterschiedenen Adsorptionsprozesse führen also, durch den gleichen Mechanismus, der eine nur zur Besetzung nur eines Teils der Oberfläche, der andere zur Besetzung des Restes. Es sei hier die Vermutung ausgesprochen, dass die zuerst adsorbierte Menge an den eigentlichen Oberflächenatomen des *Pt* adsorbiert wird, die zweite Menge dann in den Zwischenräumen. Nahegelegt wird diese Vermutung erstens durch das Mengenverhältnis beider Adsorptionen, das 40:60, also nicht weit von 1:1 ist, und durch die Grösse der Gesamtadsorption von fünf

[1]) VOLMER und ADHIKARI, Z. physik. Chem. **119** (1926) 46.

Schichten, die für eine Adsorption ausschliesslich an den Oberflächenatomen doch ziemlich hoch erscheint. Nimmt man Ausfüllung der Zwischenräume an, so kann man formulieren, dass die wahre Oberfläche der untersuchten *Pt*-Folien $2^1/_2$mal so gross wie die scheinbare ist.

7. Der schliessliche Geschwindigkeitsabfall am Schluss der Hochtemperaturadsorption ist dann einfach durch die allmähliche Sättigung der Gesamtoberfläche bedingt.

8. Durch Erhitzen in Knallgas wird die Zahl der „Eingangsatome" erhöht. Ausserdem wird durch Erhitzen in Knallgas (wenn man die geäusserte Vermutung über Oberflächenatome und Zwischenräume als richtig unterstellt) die Zahl der Oberflächenatome vergrössert.

9. Die Folie war schon vor Beginn der Versuche mit O_2 rekristallisiert, so dass ein Zusammenhang der Phänomene mit der Rekristallisation nicht vorliegen kann.

10. Wie aus älteren und auch aus eigenen orientierenden, hier nicht näher beschriebenen Versuchen zur Katalyse der Knallgasreaktion hervorgeht, beschränkt sich die katalytische Wirksamkeit auf einen sehr geringen Bruchteil der Oberflächenatome des *Pt*. Dieser Bruchteil ist noch wesentlich kleiner als der Bruchteil der in vorliegender Arbeit beschriebenen besonders adsorptionsaktiven Stellen. Über einen Zusammenhang zwischen katalytischer Wirksamkeit und Adsorptionsfähigkeit können also keine neuen Schlüsse gezogen werden.

b) Verschwinden von H_2 an mit O_2 beladenem *Pt* bei 20° C.

Was das an einer frischen Folie nach O_2-Adsorption feststellbare Verschwinden von H_2 anlangt, so steht dies nach dem oben Gesagten offenbar in Zusammenhang mit dem unter 5. besprochenen Effekt. Die besonders leicht adsorbierten O_2-Moleküle reagieren auch besonders leicht mit auftreffendem H_2, wobei das entstehende Wasser sofort wegdampft. Die Zahl der Stellen, an denen die Adsorption von O_2 besonders leicht verläuft und damit die Menge des „dort verschwindenden" H_2 nimmt im Lauf der Versuche rasch ab.

Herrn Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer bin ich für die Anregung zu dieser Untersuchung und für seinen Rat und seine Unterstützung bei ihrer Ausführung zu grossem Dank verpflichtet.

Über den Einfluss von Gasen auf den lichtelektrischen Effekt des Platins.

Von

Ernst Schaaff.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 6. 34.)

1. In einer gut ausgeheizten, vor Fett- und Kittdämpfen geschützten Photozelle wird der Einfluss der Gasbeladung auf die lichtelektrische Emission des Platins untersucht.

2. Dabei wird mit wachsender Ausheizdauer der schon öfter beschriebene erste Anstieg und nachfolgende Abfall der lichtelektrischen Empfindlichkeit bestätigt und in Übereinstimmung mit SUHRMANN eine parallel gehende Verschiebung der roten Grenzwellenlänge gefunden. Im Maximum der Empfindlichkeit beträgt die Grenzwellenlänge rund 3200 Å.

3. In weiterer Übereinstimmung mit DU BRIDGE wandert die Grenzwellenlänge schliesslich nach etwa 60stündigem Ausheizen bei 1300° über die äusserste hier verwandte Wellenlänge von 2262 Å nach kurzen Wellen hinaus.

4. Weder durch Behandeln mit Wasserstoff, noch mit Sauerstoff allein kann die Grenzwellenlänge wieder in den Messbereich gebracht werden. Auch wenn eine Folie, die kürzer (etwa 10 Stunden) ausgeheizt worden ist und deren Grenzwellenlänge bei rund 2700 Å liegt, mit Wasserstoff oder Sauerstoff allein in Kontakt gebracht oder sogar geglüht wird, tritt keine Beeinflussung auf.

5. Wird die Platinfolie abwechselnd in Wasserstoff und Sauerstoff geglüht, so zeigt Sauerstoff eine empfindlichkeitserniedrigende Wirkung, welche durch Wasserstoff wieder rückgängig gemacht wird. Die rote Grenze geht durch die Sauerstoffbehandlung von rund 2700 Å auf einen Wert unterhalb 2300 Å zurück und durch Wasserstoff wieder auf den Ausgangswert hinauf. Ist die abwechselnde Behandlung mit Sauerstoff und Wasserstoff öfter durchgeführt worden, so können die entsprechenden Grenzwellenlängenverschiebungen bereits durch die kalten Gase bewirkt werden. Der durch die Sauerstoffbehandlung hervorgerufene Abfall der Empfindlichkeit ist durch 2stündiges Ausheizen bei 1300° nicht rückgängig zu machen.

6. Folgende Deutung wird vorgeschlagen: Sauerstoff reagiert mit der Platinoberfläche auf dem Wege einer „aktivierten Adsorption". Die Adsorptionsgeschwindigkeit ist ausser von der Temperatur sehr stark von der Vorbehandlung abhängig. Die Vorbehandlung mit Wasserstoff schafft die „Eingangsatome" für die Sauerstoffadsorption. Das gebildete Oberflächenoxyd wird durch Wasserstoffbehandlung reduziert, bleibt aber in einem Zustand zurück, der die sofortige Oxydbildung bei erneuter Sauerstoffbehandlung ermöglicht.

7. Wasser wirkt erhöhend auf die lichtelektrische Empfindlichkeit des Platins. Die Erhöhung beruht auf einer völlig reversiblen „physikalischen" Adsorption der

Wassermoleküle an der Platinoberfläche. Wird der Wasserdampfdruck in der Apparatur durch Ausfrieren zum Verschwinden gebracht, so stellt sich der Ausgangswert wieder ein. Auch beim Erwärmen der Folie auf 100° verschwindet die Erhöhung.

8. Für den allgemein beobachteten Empfindlichkeitsverlauf bei wachsender Ausheizdauer, ergeben sich Anhaltspunkte, dass der Anstieg durch Entfernung adsorbierter Kohlensäure verursacht wird. Der Abfall ist keinesfalls durch Entfernen einer Wasserhaut zu erklären.

Einleitung.

Zahlreiche Arbeiten der letzten Jahre beschäftigen sich mit der Frage des Einflusses von Gasen auf den lichtelektrischen Effekt der Metalle[1]). Die meisten dieser Untersuchungen wurden an Platin ausgeführt. Schon früh wurde die Änderung der photoelektrischen Empfindlichkeit beim Ausheizen im Hochvakuum mit dem Verschwinden von Gasanlagerungsschichten in Zusammenhang gebracht. Im Hallwachsschen Institut[2]) wurde festgestellt, dass die Empfindlichkeit beim Ausheizen bei Bestrahlung mit unzerlegtem Quecksilberlicht erst stark anstieg, um dann langsam wieder zu fallen. Dieses Verhalten wurde von verschiedenen anderen Forschern bestätigt[3]). Suhrmann[4]) untersuchte die Erscheinung als erster im spektralzerlegten Quecksilberlicht und fand, dass die Empfindlichkeitsänderungen durch ein Wandern der roten Grenzwellenlänge verursacht werden. Sie wandert von etwa 2700 Å zu einem Maximum bei 3200 Å, um dann wieder langsam zu fallen. du Bridge[5]) konnte diesen Abfall durch tagelanges Ausheizen bis 1962 Å verfolgen und nimmt an, dass dieser Wert für die Empfindlichkeit reiner Platinoberflächen charakteristisch ist, da er durch noch so langes Ausheizen nicht mehr zu ändern ist.

Die Frage, welches Gas die Erhöhung der lichtelektrischen Empfindlichkeit des Platins verursacht, wurde in einer Reihe von Arbeiten behandelt. Welo[6]) untersuchte die während des Glühens abgegebenen Gase spektroskopisch und fand, dass sie zum grössten Teil aus Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen bestehen. Sowohl

[1]) Ausführliche Darstellung in Gudden, B., Lichtelektr. Ersch. Berlin 1928, S. 54 bis 66. Hughes-du Bridge, Photoelectric Phenomena. New York 1932, S. 48 bis 87. [2]) Hallwachs, W., Physik. Z. **21** (1920) 561. Sende, M. und Simon, H., Ann. Physik **65** (1921) 697. [3]) Koppius, O., Physic. Rev. **18** (1921) 443. Herrmann, K., Ann. Physik **77** (1925) 503. Kluge, J., Ann. Physik **82** (1927) 432. Bennewitz, W., Ann. Physik **83** (1927) 913. [4]) Suhrmann, R., Ann. Physik **67** (1922) 43. [5]) du Bridge, L. A., Physic. Rev. **29** (1927) 451; **31** (1928) 236; **32** (1928) 961. [6]) Welo, L. A., Physic. Rev. **12** (1918) 251.

Wasserstoff, als auch Kohlenwasserstoffe erhöhten nach seinen Versuchen die Empfindlichkeit der Platinfolie, wenn sie mit dieser in Berührung kamen. Drei bei C. G. SCHMIDT ausgeführte Arbeiten[1]) zeigen eine Zunahme der Empfindlichkeit einer Platinfolie, wenn auf ihrer Rückseite elektrolytisch Wasserstoff oder Sauerstoff entwickelt wurde. Der Einfluss direkter Einwirkung von Wasserstoff und Sauerstoff auf ausgeheiztes Platin wurde von HERRMANN[2]) untersucht. Seine Experimente ergaben: Erhitzen der Folie in Sauerstoff ist wirkungslos, bzw. verursacht nur eine geringe Verminderung der Empfindlichkeit, Erhitzen in Wasserstoff dagegen wirkt empfindlichkeitserhöhend. Nach Versuchen von WELO[3]) ändert Glühen in Wasserstoff die Empfindlichkeit ausgeheizten Platins nicht, durch Glühen in Sauerstoff dagegen wird sie weiter herabgesetzt. Nach SUHRMANN[4]) wird die Empfindlichkeitserhöhung durch Wasserstoffionen verursacht. A. KEITH BREWER[5]) findet in Wasserstoff eine druckabhängige Empfindlichkeitserhöhung, die beim Abpumpen des Gases aber wieder verschwindet. Schliesslich stellte G. BETHE[6]) fest, dass die Empfindlichkeitserhöhung in Wasserstoff vom Reinheitsgrad des Gases abhängt. In Bomben- und Elektrolytwasserstoff fand eine Erhöhung der Empfindlichkeit durch Glühen statt, nicht dagegen, wenn das Gas durch das glühende Metall durchdiffundierte oder durch eine flüssige Kalium—Natrium-Legierung geschickt wurde.

Trotz der grossen Zahl der Untersuchungen besteht also bis jetzt nur Einigkeit darüber, dass die Empfindlichkeitserhöhung durch Gasanlagerungsschichten verursacht wird, doch gehen die Ansichten über die Natur des wirksamen Gases stark auseinander.

Alle bisher an Platin ausgeführten Arbeiten, die die Frage des Einflusses einer Beladung mit bestimmten Gasen klären sollten, wurden in Apparaturen ausgeführt, an denen sich aufgekittete Quarzfenster und eingekittete Isolationen oder gefettete Schliffe befanden, wodurch die Apparatur einerseits nicht vollständig ausheizbar war und andererseits nicht alle Fett- und Kittdämpfe ausgefroren werden konnten. Zweck der vorliegenden Arbeit war nun, in einer sorgfältig ausgeheizten Apparatur und bei Ausschluss jeglicher Fett- und Kitt-

[1]) EICHLER, H., Z. wiss. Photogr. **16** (1916) 10. ERNST, M., Z. wiss. Photogr. **17** (1918) 35. DÜMPELMANN, R. und HEIN, W., Z. Physik **22** (1924) 368. [2]) HERRMANN, K., loc. cit. [3]) WELO, L. A., Philos. Mag. (6) **45** (1923) 593; (7) **2** (1926) 463. [4]) SUHRMANN, R., Physik. Z. **30** (1929) 939. [5]) BREWER, A. K., J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 1888. [6]) BETHE, G., Z. Physik **80** (1933) 701.

dämpfe, den Einfluss verschiedener Gase auf Platin zu untersuchen und insbesondere festzustellen, ob eventuell unter verschiedenen Versuchsbedingungen verschiedene Einwirkungen auftreten.

Eine erneute Inangriffnahme erschien deswegen nicht aussichtslos, weil wir erst in allerjüngster Zeit Einblick in die Bedingungen erhalten, die für das Zustandekommen von Adsorptionsschichten an Metalloberflächen entscheidend sind. So ist man erst jetzt auf die Bedeutung der erhöhten Temperatur („aktivierte Adsorption") aufmerksam geworden. Besonders günstig war, dass eine parallel gehende, gleichzeitig erscheinende Untersuchung von H. REISCHAUER gerade das Studium der Adsorption von Sauerstoff und Wasserstoff an kompaktem Platin zum Gegenstand hatte. Die in der vorliegenden Arbeit gefundenen Ergebnisse stehen mit den Resultaten H. REISCHAUERS in sehr guter Übereinstimmung.

Apparatur.

Die Versuchszelle (Fig. 1) bestand aus durchsichtigem Quarzglas. Sie war 100 mm hoch bei einem Durchmesser von 50 mm. Oben war ein Hals mit 25 mm Durchmesser angesetzt. Die obere Hälfte des Halses bestand aus Glas, das durch ein Quarz—Glas-Verbindungsstück der Firma Schott & Gen. mit den Quarzteilen verbunden war. In das Innere des Halses war ein 12-mm-Rohr eingeschmolzen, an dessen unteres Ende ein Osram-Röhrensockel mit zwei Durchschmelzungen für die Folienzuführungen angesetzt war. Am oberen Ende des Halses befand sich die Einschmelzung für den Anodendraht. Sie war aussen durch einen Erdungsring geschützt. Am Röhrensockel war mit Hilfe einer Schelle ein Quarzrohr befestigt. Die eine Folienzuführung führte durch dieses Quarzrohr, die andere war aussen mit kleinen Schellen befestigt. Die Folie war in die Drahtenden eingeklemmt und trug am unteren Ende ein Gewicht, das sie stets gespannt hielt. An einem seitlichen Ansatz des Quarzrohres war der Anodenzylinder befestigt. Sein Zuführungsdraht lief von der Einschmelzung bis zum Zylinder in einem Quarzrohr, um eine Berührung

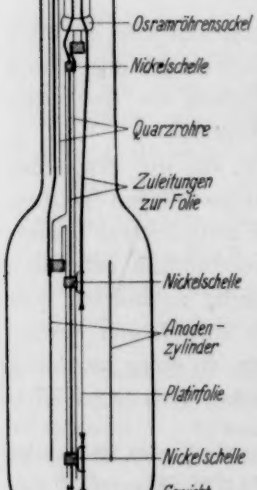


Fig. 1. Photozelle.

mit dem inneren Glasrohr zu verhindern. Sämtliche Metallteile bestanden aus vakuumgeschmolzenem Nickel.

Vor der Zelle befanden sich hintereinander zwei Ausfriertaschen, zwischen Pumpenhahn und vorderer Ausfriertasche ein Quecksilberventil, zwischen diesem und der ersten Ausfriertasche befanden sich die Zuleitungen zum MacLeod, einem Palladiumrohr zum Wasserstoffeinlass, sowie zur Gasschleuse für die übrigen verwendeten Gase (Fig. 2).

Zum Auspumpen diente eine dreistufige Quecksilberdiffusionspumpe von Hanff & Buest. Zur Druckmessung diente das bereits genannte Mac Leod-Manometer, das Drucke bis zu 10^{-6} mm Quecksilber zu messen gestattete. Das Licht einer Heraeusschen Quarz—Quecksilber-Lampe, deren Konstanz durch Beobachtung von Strom und Spannung festgestellt wurde, wurde mit einem Quarzdoppelmonochromator von Leiss[1]) zerlegt, und der Spalt mit einer Quarzlinse von 40 mm Brennweite auf der Folie abgebildet. Zur Beschleunigung der austretenden Elektronen diente eine 100-Volt-Batterie. (Sättigung war bei etwa 40 Volt erreicht, siehe Fig. 5, Kurve 1.) Zur Messung der Photoströme diente ein Einfadenelektrometer in Aufladeschaltung. Beobachtet wurde die Aufladung in 30 Sekunden.

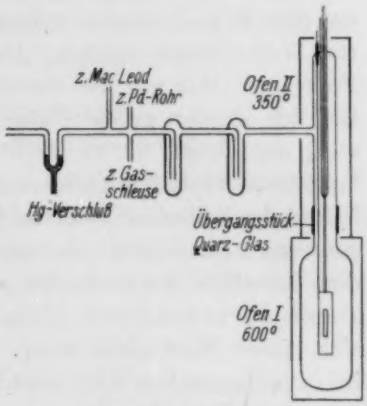


Fig. 2. Apparatur.

Die von Siebert (Hanau a. M.) bezogene, untersuchte Platinfolie wurde mit einer 16-Volt-Gleichstrombatterie bei 1300° ausgeheizt. Die Temperatur wurde mit einem optischen Pyrometer gemessen und nach der Tabelle von MENDENHALL[2]) korrigiert. Zum Ausheizen der Zelle dienten zwei Öfen: Ein unterer, in dem sich die Quarzteile der Zelle befanden, wurde auf 600° gehalten, ein oberer, der das Verbindungsstück und die Glasteile des Zellenhalses enthielt, wurde auf 350° gebracht.

Die im folgenden beschriebenen Messungen wurden mit der Linie 2378 Å ausgeführt. Die Empfindlichkeit wurde von 5 zu 5 Minuten gemessen. Bei starken Änderungen der Empfindlichkeit bei dieser

[1]) LEISS, C., Z. Physik **34** (1925) 106. [2]) MENDENHALL, C. E., Astrophys. J. **33** (1911) 91.

Linie wurden auch Messungen mit anderen Linien angestellt, um festzustellen, in welchem Bereich Photoelektronen ausgelöst werden. Zur Verwendung kamen die Quecksilberlinien: 2262, 2378, 2399, 2482, 2537, 2655, 2803, 2967, 3022 und 3131 Å.

Vorbehandlung der Platinfolie und Vorversuche.

Die sorgfältig mit Alkohol gereinigte Folie hatte, nachdem sie sich 24 Stunden im Hochvakuum befand, eine rote Grenzwellenlänge zwischen 2655 und 2752, also rund 2700 Å. Durch $2 \cdot 10$ Sekunden Glühen bei 1300° wanderte die Grenze, wie schon mehrmals beobachtet, auf über 3131 Å vor, bei weiterem Glühen wieder langsam nach kleineren Wellenlängen zurück. Dann wurden die Öfen angebracht, und Folie und Öfen auf die obengenannten Temperaturen gebracht. Anfänglich wurden grosse Gasmengen abgegeben, bei laufender Pumpe stieg der Druck bis zu $1 \cdot 10^{-4}$. Dann verbessert sich das Vakuum langsam. Nach 8 Stunden wurden die Öfen abgeschaltet; nach Erkalten der Zellenwand herrschte Hochvakuum ($< 10^{-6}$ mm *Hg*). Nach weiteren 2 Stunden wurde auch die Folie abgeschaltet. Sie wies nach dem Erkalten nur noch eine geringe Empfindlichkeit bei 2655 Å auf. Durch $10 \cdot 10$ Sekunden Glühen mit je 50 Sekunden Pause änderte sich dieser Wert nicht mehr. In diesem Ausheizzustand wurden die im experimentellen Teil beschriebenen Versuche ausgeführt.

Wurden die Öfen wieder angebracht, und Folie und Öfen weitere 50 Stunden auf den genannten Temperaturen gehalten und dann wie oben beschrieben abgekühlt, so war die Grenzwellenlänge jetzt in Übereinstimmung mit den Versuchen von DU BRIDGE über die äusserste bei den Versuchen verwandte Wellenlänge von 2262 Å nach kurzen Wellen hinausgewandert. Es fand bei keiner der verwandten Wellenlängen mehr eine Aufladung des Elektrometers statt. Brachte man die Folie im kalten Zustand mit Wasserstoff bis zu mehreren Millimeter Druck in Berührung, so wanderte die Grenzwellenlänge nicht wieder in den Messbereich zurück. Auch $60 \cdot 10$ Sekunden Glühen im Wasserstoff mit je 50 Sekunden Pause rief keine Änderung hervor. Analoge Versuche in Sauerstoff verliefen ergebnislos. Um ein Wandern der Grenze nach längeren, wie auch nach kürzeren Wellenlängen beobachten zu können, wurden die Folien, an denen die folgenden Untersuchungen ausgeführt wurden, wie oben beschrieben, nur 10 Stunden ausgeheizt und die Messungen bei einer Grenzwellenlänge von rund 2700 Å begonnen.

Während der ersten Versuche befand sich vor der Zelle nur eine Ausfriertasche. Über Nacht trat trotz dauernd laufender Pumpe eine Empfindlichkeitserhöhung, verbunden mit einem Wandern der Grenze nach grösseren Wellenlängen, ein. Nahm man die flüssige Luft von der Ausfriertasche, so trat gleichfalls eine Empfindlichkeitserhöhung ein, die nach 10 Minuten ein Maximum erreichte, dann aber langsam wieder zurückging. Da diese Erhöhung scheinbar von Gasen herrührt, die in der Ausfriertasche kondensiert sind[1]), wurde die zweite Ausfriertasche angebracht, die diese freiwerdenden Gase auffangen sollte. Sie wurde erst nach Beendigung des Ausheizvorganges gekühlt. In den folgenden Versuchen verhinderte sie tatsächlich den Anstieg der Empfindlichkeit bei langem Stehen.

Experimentelle Untersuchungen.

1. Versuche mit Wasserstoff und Sauerstoff.

Um entscheiden zu können, ob Wasserstoff eventuell eine Steigerung der photoelektrischen Empfindlichkeit der Platinfolie verursacht, wurde der Empfindlichkeitsverlauf für die Linie 2378 Å mit steigendem Wasserstoffdruck verfolgt. Bis zu einem Druck von $5 \cdot 10^{-2}$ mm bleibt

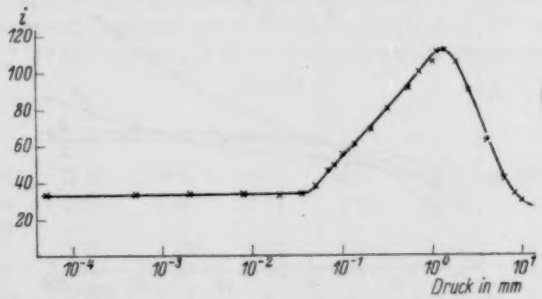


Fig. 3. Abhängigkeit des Photostromes vom Wasserstoffdruck (log. Auftragung) $\lambda = 2378$ Å.

die Empfindlichkeit dieselbe wie im Hochvakuum (siehe Fig. 3 und 4). Bei weiter steigendem Druck nimmt der Photostrom zu, erreicht bei 1·2 mm ein Maximum, um dann bis zu 10 mm zu fallen. Beim Abpumpen wird dieselbe Kurve rückwärts durchlaufen. Um nun zu entscheiden, ob diese Steigerungen eventuell auf Stossionisation beruhen, wurden bei verschiedenen Drucken Stromspannungskurven

[1]) Klump, A., Z. Physik **47** (1928) 652.

Linie wurden auch Messungen mit anderen Linien angestellt, um festzustellen, in welchem Bereich Photoelektronen ausgelöst werden. Zur Verwendung kamen die Quecksilberlinien: 2262, 2378, 2399, 2482, 2537, 2655, 2803, 2967, 3022 und 3131 Å.

Vorbehandlung der Platinfolie und Vorversuche.

Die sorgfältig mit Alkohol gereinigte Folie hatte, nachdem sie sich 24 Stunden im Hochvakuum befand, eine rote Grenzwellenlänge zwischen 2655 und 2752, also rund 2700 Å. Durch 2·10 Sekunden Glühen bei 1300° wanderte die Grenze, wie schon mehrmals beobachtet, auf über 3131 Å vor, bei weiterem Glühen wieder langsam nach kleineren Wellenlängen zurück. Dann wurden die Öfen angebracht, und Folie und Öfen auf die obengenannten Temperaturen gebracht. Anfänglich wurden grosse Gasmengen abgegeben, bei laufender Pumpe stieg der Druck bis zu $1 \cdot 10^{-4}$. Dann verbessert sich das Vakuum langsam. Nach 8 Stunden wurden die Öfen abgeschaltet; nach Erkalten der Zellenwand herrschte Hochvakuum ($< 10^{-6}$ mm *Hg*). Nach weiteren 2 Stunden wurde auch die Folie abgeschaltet. Sie wies nach dem Erkalten nur noch eine geringe Empfindlichkeit bei 2655 Å auf. Durch 10·10 Sekunden Glühen mit je 50 Sekunden Pause änderte sich dieser Wert nicht mehr. In diesem Ausheizzustand wurden die im experimentellen Teil beschriebenen Versuche ausgeführt.

Wurden die Öfen wieder angebracht, und Folie und Öfen weitere 50 Stunden auf den genannten Temperaturen gehalten und dann wie oben beschrieben abgekühlt, so war die Grenzwellenlänge jetzt in Übereinstimmung mit den Versuchen von DU BRIDGE über die äusserste bei den Versuchen verwandte Wellenlänge von 2262 Å nach kurzen Wellen hinausgewandert. Es fand bei keiner der verwandten Wellenlängen mehr eine Aufladung des Elektrometers statt. Brachte man die Folie im kalten Zustand mit Wasserstoff bis zu mehreren Millimeter Druck in Berührung, so wanderte die Grenzwellenlänge nicht wieder in den Messbereich zurück. Auch 60·10 Sekunden Glühen im Wasserstoff mit je 50 Sekunden Pause rief keine Änderung hervor. Analoge Versuche in Sauerstoff verliefen ergebnislos. Um ein Wandern der Grenze nach längeren, wie auch nach kürzeren Wellenlängen beobachten zu können, wurden die Folien, an denen die folgenden Untersuchungen ausgeführt wurden, wie oben beschrieben, nur 10 Stunden ausgeheizt und die Messungen bei einer Grenzwellenlänge von rund 2700 Å begonnen.

Während der ersten Versuche befand sich vor der Zelle nur eine Ausfriertasche. Über Nacht trat trotz dauernd laufender Pumpe eine Empfindlichkeitserhöhung, verbunden mit einem Wandern der Grenze nach grösseren Wellenlängen, ein. Nahm man die flüssige Luft von der Ausfriertasche, so trat gleichfalls eine Empfindlichkeitserhöhung ein, die nach 10 Minuten ein Maximum erreichte, dann aber langsam wieder zurückging. Da diese Erhöhung scheinbar von Gasen herrührt, die in der Ausfriertasche kondensiert sind[1]), wurde die zweite Ausfriertasche angebracht, die diese freiwerdenden Gase auffangen sollte. Sie wurde erst nach Beendigung des Ausheizvorganges gekühlt. In den folgenden Versuchen verhinderte sie tatsächlich den Anstieg der Empfindlichkeit bei langem Stehen.

Experimentelle Untersuchungen.

1. Versuche mit Wasserstoff und Sauerstoff.

Um entscheiden zu können, ob Wasserstoff eventuell eine Steigerung der photoelektrischen Empfindlichkeit der Platinfolie verursacht, wurde der Empfindlichkeitsverlauf für die Linie 2378 Å mit steigendem Wasserstoffdruck verfolgt. Bis zu einem Druck von $5 \cdot 10^{-2}$ mm bleibt

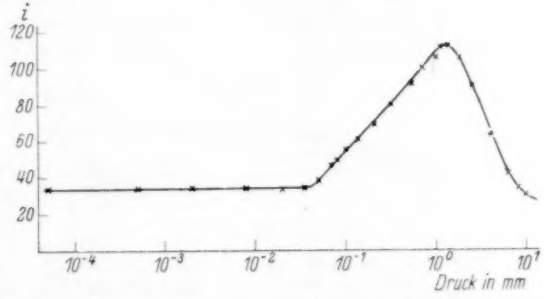


Fig. 3. Abhängigkeit des Photostromes vom Wasserstoffdruck (log. Auftragung) $\lambda = 2378$ Å.

die Empfindlichkeit dieselbe wie im Hochvakuum (siehe Fig. 3 und 4). Bei weiter steigendem Druck nimmt der Photostrom zu, erreicht bei 1·2 mm ein Maximum, um dann bis zu 10 mm zu fallen. Beim Abpumpen wird dieselbe Kurve rückwärts durchlaufen. Um nun zu entscheiden, ob diese Steigerungen eventuell auf Stossionisation beruhen, wurden bei verschiedenen Drucken Stromspannungskurven

[1]) Klump, A., Z. Physik **47** (1928) 652.

aufgenommen (Fig. 5). Während die Kurve für $5 \cdot 10^{-2}$ mm Wasserstoff noch waagerecht ausläuft, zeigen die Kurven von $1 \cdot 10^{-1}$ mm an bereits einen Einfluss der Stossionisation. Diese tritt also bei dem Druck zum erstenmal auf, bei dem der Anstieg des Photostromes in Fig. 3 beginnt. Es ist also anzunehmen, dass der Anstieg vollkommen auf Stossionisation beruht, zumal auch die Townsend-Partzschsche Theorie[1]) einen derartigen Verlauf fordert und die Druckabhängigkeit mit der von Partzsch[2]) an Luft, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlensäure und Sauerstoff ermittelten der Kurvenform nach übereinstimmt.

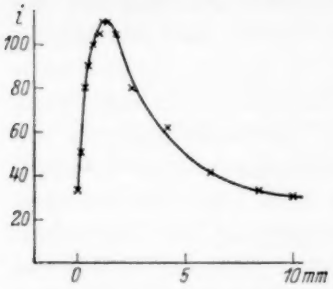


Fig. 4. Abhängigkeit des Photostromes i vom Wasserstoffdruck (lineare Auftragung) $\lambda = 2378$ Å.

Glühen in niederen Wasserstoffdrucken ändert die Empfindlichkeit nicht. Auch Glühen im Stossionisationsbereich hat keinen Einfluss, nach erfolgtem Auspumpen stellt sich der alte Empfindlichkeitswert wieder ein. Auch nachfolgendes Glühen im Hochvakuum ändert den Empfindlichkeitswert nicht.

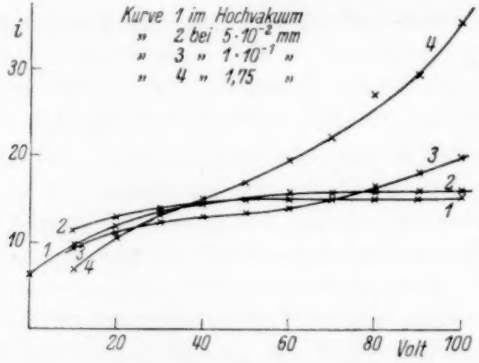


Fig. 5. Stromspannungskurven in Abhängigkeit vom Wasserstoffdruck ($\lambda = 2378$ Å).

An einer neuen Folie wurden analoge Messungen mit Luft und Sauerstoff vorgenommen. Sie zeigen beide gleichfalls keinerlei Einfluss auf den Photostrom. Im Gebiet unterhalb $1 \cdot 10^{-1}$ mm, in dem noch

[1]) Gudden, B., Lichtelektr. Ersch., S. 11. [2]) Partzsch, A., Ann. Physik **40** (1913) 157.

keine Stossionisation auftritt, bleibt der Empfindlichkeitswert mit steigendem Druck unverändert und stellt sich nach mehrmaligem Glühen wieder auf denselben Wert ein.

Im Gegensatz zu den Versuchen mit Wasserstoff bzw. Sauerstoff an frisch ausgeheizten Folien, stehen Versuche, bei denen eine Platinfolie abwechselnd mit den beiden Gasen in Berührung kam. Gemessen wurde wieder die Empfindlichkeit für die Linie 2378 Å. Fig. 6 stellt

Fig. 6. Änderungen des Photostromes bei abwechselnder Wasserstoff—Sauerstoffbehandlung ($\lambda = 2378$ Å). *A* $1 \cdot 10^{-3}$ mm Sauerstoff zugelassen. *B* 1 · 10 Sek. geglüht. *C* Sauerstoff abgepumpt. *D* 5 · 10 Sek. geglüht. *E* $5 \cdot 10^{-3}$ mm Wasserstoff zugelassen. *F* 1 · 10 Sek. geglüht. *G* $5 \cdot 10^{-3}$ mm Sauerstoff zugelassen. *H* 1 · 10 Sek. geglüht. *J* Ausgepumpt. *K* 5 · 10 Sek. geglüht. *L* $5 \cdot 10^{-3}$ mm Wasserstoff zugelassen. *M* 1 · 10 Sek. geglüht. *N* 1 · 10 Sek. geglüht. *O* $5 \cdot 10^{-3}$ mm Sauerstoff zugelassen. *P* Ausgepumpt und $1 \cdot 10^{-2}$ mm Wasserstoff zugelassen. *Q* 1 · 10 Sek. geglüht. *R* $2 \cdot 10^{-3}$ mm Sauerstoff zugelassen. *S* 1 · 10 Sek. geglüht. R_1 $2 \cdot 10^{-3}$ mm Sauerstoff zugelassen. S_1 1 · 10 Sek. geglüht. *T* $2 \cdot 10^{-3}$ mm Sauerstoff zugelassen. *U* 1 · 10 Sek. geglüht.

Tabelle 1.

	2268	2378	2399	2482	2537	2655	2803	2967
I.	0·88	2·30	1·96	2·47	5·73	0·69	—	—
II.	0·03	—	—	—	—	—	—	—
III.	0·72	2·76	1·99	2·92	7·35	0·43	—	—
IV.	0·62	2·08	1·25	1·72	4·24	0·21	—	—
V.	0·20	0·43	0·04	—	—	—	—	—
VI.	0·96	1·67	1·27	1·27	3·07	0·34	—	—

die Aneinanderfügung von drei Versuchsreihen dar. Bei charakteristischen Änderungen der Empfindlichkeit wurde die spektrale Empfindlichkeitsverteilung bestimmt (siehe Tabelle 1). Die Stellen, an denen auf diese Weise die rote Grenze festgestellt wurde, sind in Fig. 6 mit römischen Ziffern gekennzeichnet. Die Ausgangsgrenze betrug rund 2700 Å (I). Kommt eine in Wasserstoff geglühte Folie, deren Empfindlichkeit sich bei diesem Vorgang nicht geändert hat, in Sauerstoff von $1 \cdot 10^{-3}$ mm, so tritt plötzlich ein Abfallen der Empfindlichkeit von 2·3 auf 0·8 Einheiten ein (Fig. 6, Punkt *A*). Kurzes

Glühen in Sauerstoff bringt die Empfindlichkeit ganz zum Verschwinden (B). Parallel dieser Erscheinung geht die rote Grenze von rund 2700 auf unter 2300 Å zurück (II). Abpumpen des Sauerstoffes (C) und mehrmaliges kurzes Glühen im Hochvakuum (D), sowie nachfolgendes Einleiten von $5 \cdot 10^{-3}$ mm Wasserstoff (E) ändert nichts an dieser Unempfindlichkeit. Durch kurzes Glühen in Wasserstoff jedoch steigt die Empfindlichkeit wieder auf 2·8 Einheiten (F). Gleichzeitig geht die rote Grenze wieder auf rund 2700 Å vor (III). Setzt man zu dem Wasserstoff $5 \cdot 10^{-3}$ mm Sauerstoff zu, so geht die Empfindlichkeit auf 0·4 Einheiten und durch einmaliges Glühen auf 0 Einheiten zurück (G, H). Abpumpen, mehrmaliges Glühen im Hochvakuum, Einlassen von $5 \cdot 10^{-3}$ mm Wasserstoff lässt die Folie unverändert unempfindlich (I, K, L). Glüht man darauf kurz in Wasserstoff, so steigt die Empfindlichkeit wieder auf 2·3 Einheiten (M), nochmaliges Glühen gibt 2·2 Einheiten (N), mehrmaliges Glühen bis zu 60·10 Sekunden, mit je 50 Sekunden Zwischenzeit, ändert nichts an diesem Empfindlichkeitswert und der zugehörigen roten Grenze von rund 2700 Å (IV). Lässt man wieder Sauerstoff zu (O), so fällt die Empfindlichkeit analog der Erscheinung bei G auf 0·5 Einheiten. Die rote Grenze geht bis 2400 Å zurück (V). Anstatt nun die Empfindlichkeit durch Glühen in Sauerstoff ganz auf Null herabzusetzen, wird der Sauerstoff abgepumpt und durch Wasserstoff ersetzt (P). Beim Einleiten des Wasserstoffes geht die Empfindlichkeit sofort auf 1·7 Einheiten hinauf, die rote Grenze rückt wieder auf 2700 Å vor (VI). Nachfolgendes Glühen erhöht die Empfindlichkeit noch um eine Kleinigkeit auf 2·0 Einheiten (Q). Setzt man den $1 \cdot 10^{-2}$ mm Wasserstoff $2 \cdot 10^{-3}$ mm Sauerstoff zu, so fällt die Empfindlichkeit zwar auf 1·6 Einheiten, wird durch einmaliges Glühen aber wieder auf 2·0 Einheiten heraufgesetzt (R, S). Nochmaliger Zusatz von $2 \cdot 10^{-3}$ mm Sauerstoff und einmaliges Glühen verlaufen analog (R_1, S_1), erst beim dritten Zusatz der gleichen Menge Sauerstoff fällt die Empfindlichkeit auf 0·6 Einheiten, um beim Glühen ganz zu verschwinden (T, U). Um den Empfindlichkeitsabfall mit Sauerstoff hervorzurufen, muss, wie die Kurve von R bis U zeigt, mindestens halb so viel Sauerstoff zugesetzt werden, wie schon Wasserstoff vorhanden. Dieses Verhalten legt die Vermutung nahe, dass der Sauerstoff erst dann voll zur Geltung kommt, wenn der vorhandene Wasserstoff restlos zu Wasser umgesetzt ist. Die beim Glühen eintretende Druckverminderung spricht für diese Deutung. Auch Versuche mit Knallgasmischungen machen diese An-

nahme wahrscheinlich. Glühte man nämlich die durch Sauerstoffbehandlung unempfindlich gemachte Folie in einem Knallgasgemisch $3\,H_2$ zu $1\,O_2$, so tritt Empfindlichkeitserhöhung ein, glühte man in einem Knallgasgemisch $1\,H_2$ zu $1\,O_2$, so bleibt die Folie unempfindlich, bzw. wird unempfindlich, wenn sie vorher empfindlich war. Die dabei auftretenden Grenzwellenlängen stimmen mit den bei obigen Versuchen ermittelten überein. Die gesamten geschilderten Erscheinungen lassen sich an der Folie beliebig wiederholen. Auch nach erneutem Ausheizen sind sie reproduzierbar. An allen anderen Folien wurden die gleichen Erscheinungen beobachtet. Bei abwechselnder Sauerstoff-Wasserstoffbehandlung gilt immer wieder: Sauerstoff setzt die Empfindlichkeit herab, Wasserstoff setzt sie herauf. Die Grenzwellenlänge wird dabei um über 400 Å ins Violett bzw. ins Rot verschoben. Nach Glühen in Sauerstoff ist auch immer Glühen in Wasserstoff erforderlich, um die Empfindlichkeit heraufzusetzen. Lässt man den Sauerstoff kalt wirken, so erzeugt auch Wasserstoff schon an der kalten Folie den Anstieg. In diesem Fall jedoch beträgt die Wellenlängenverschiebung nur 300 Å. Der Anstieg ist bis zu Drucken von $5 \cdot 10^{-2}$ mm (Beginn der Stossionisation) druckunabhängig.

2. Versuche mit Wasser.

Das Verhalten der Folien bei abwechselnder Wasserstoff-Sauerstoffbehandlung könnte eventuell durch auftretende Wasserbildung verursacht sein. Es wurde deshalb untersucht, ob Wasserdampf einen Einfluss auf das photoelektrische Verhalten der Platinfolie hat. Um das Wasser unabhängig vom Durchgang durch Hähne und möglichst nahe dem Messgefäss, diesseits der Ausfriertaschen, einbringen zu können, wurde nahe der Zelle ein Rohrstutzen angeblasen, in dem sich ein mit mehrfach destilliertem Wasser gefülltes, im Vakuum abgeschmolzenes Kölbchen befand. Durch Eintauchen des Stutzens in flüssige Luft wurde das Kölbchen zum Platzen gebracht; das Wasser fror dann sofort an der Glaswand an. Entfernte man die flüssige Luft, so verdampfte das Eis, um in der ersten Ausfriertasche wieder einzufrieren, hielt aber dabei eine Zeitlang einen bestimmten Wasserdampfdruck aufrecht, der durch Erwärmen und damit verbundener Beschleunigung des Verdampfungsvorganges erhöht werden konnte. Der Photostrom war im Wasserdampf wesentlich höher als im Hochvakuum (Fig. 7). Durch Eintauchen des Rohres mit dem Eis in flüssige Luft wurde der Wasserdampfdruck beseitigt, gleichzeitig

verschwand auch die erhöhte Empfindlichkeit der Folie. Dieser Vorgang war beliebig wiederholbar.

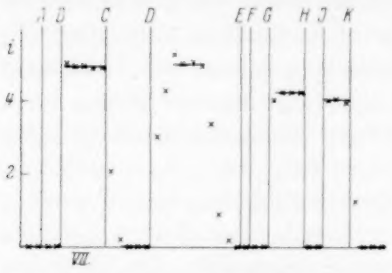


Fig. 7. Einfluss von Wasserdampf ($\lambda =$ 2378 Å). *A* Wasserkölbchen geplatzt. *B* Flüssige Luft vom Stutzen weg. *C* Wieder flüssige Luft an den Stutzen. *D* Flüssige Luft vom Stutzen weg. *E* Eisspuren verschwunden, mit flüssiger Luft gekühlt. *F* Neues Wasserkölbchen geplatzt. *G* Flüssige Luft vom Stutzen weg. *H* Folie auf 100° erwärmt. *J* Folie wieder abgekühlt. *K* Wieder flüssige Luft an den Stutzen.

Für das Maximum der erreichten Empfindlichkeit war es gleichgültig, ob man dabei vom unempfindlichen Sauerstoffzustand oder dem empfindlichen Wasserstoffzustand ausging, im ersteren Fall stieg der Photostrom von 0 auf 5·1, im letzteren Fall von 1·8 auf 4·7 Einheiten. Wurde die Folie im Wasserdampf auf etwa 100° erwärmt, so fiel die Empfindlichkeit auf den Ausgangswert, stieg aber beim Abkühlen sofort wieder auf den vorherigen empfindlichen Wert. Verbunden mit der Empfindlichkeitssteigerung durch Wasserdampf war ein Vorrücken der Grenzwellenlänge auf etwa 2800 Å (Tabelle 2). Der Wert der Empfindlichkeit schien vom Wasserdampfdruck abhängig zu sein, denn am Schluss, als sich nur noch geringe Mengen Eis in dem Stutzen befanden, die nur einen geringen Wasserdampfdruck aufrecht

Tabelle 2.

	2268	2378	2399	2482	2537	2655	2803	2967	3022	3131
VII.	3·92	8·20	7·56	9·34	21·96	6·62	1·78	0·18	—	—

erhalten konnten, fiel die Empfindlichkeit langsam ab und hatte, wenn das Eis vollkommen verschwunden war, den niedrigeren Ausgangswert wieder erreicht.

Die Erhöhung scheint demnach durch die Ausbildung einer oberflächlichen Wasserschicht auf dem Platin bedingt, die aber so lose haftet, dass sie beim Verschwinden des äusseren Wasserdampfdruckes wieder verdampft, und sich ferner nur an der kalten Folie ausbilden kann. Ein Zusammenhang zwischen diesen Versuchen und den vorhergehenden Wasserstoff—Sauerstoff-Versuchen scheint nicht zu bestehen; auch stimmen die auftretenden Empfindlichkeitswerte nicht mit den im vorigen Abschnitt ermittelten Werten überein.

3. Versuche mit Kohlenmonoxyd und Kohlensäure.

Brachte man eine frisch ausgeheizte Folie in Berührung mit Kohlenmonoxyd, so machte sich bis zu $5 \cdot 10^{-2}$ mm Druck keine Änderung der Empfindlichkeit bemerkbar. Auch mehrmaliges Glühen in Kohlenmonoxyd ruft keine Änderung hervor.

Für die Versuche mit Kohlensäure (siehe Fig. 8 und Tabelle 3) musste an Stelle der flüssigen Luft mit Kohlensäure–Aceton-Mischung gekühlt werden, da sonst keine Kohlensäure in die Zelle gelangt. Nach dem Vertauschen der flüssigen Luft mit der Kohlensäure stieg die Empfindlichkeit ziemlich rasch bis zu einem Maximalwert an (A), der sich während 1 Stunde nicht mehr änderte. Auch wenn man wieder mit flüssiger Luft kühlte, blieb er bestehen. Eine Grenzwellenlängenbestimmung ergab etwa 3050 Å (VIII). Durch mehrmaliges kurzes Glühen konnte dieser Wert zwar vermindert (B, C), doch nicht bis zur Ausgangsempfindlichkeit herabgesetzt werden. Die Grenze ging auf rund 2850 Å (IX) zurück. Dies liegt offenbar daran, dass bei Kohlensäurekühlung kein derart gutes

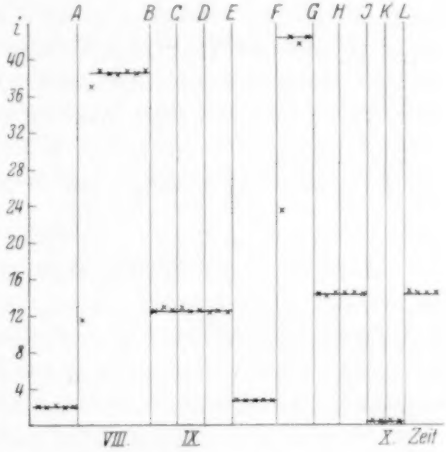


Fig. 8. Einfluss in flüssiger Luft kondensierter Gase und von CO_2 ($\lambda = 2378$ Å). A Flüssige Luft mit Kohlensäure—Aceton-Mischung vertauscht. B 1 · 10 Sek. geglüht. C 10 · 10 Sek. geglüht. D Kohlensäure—Aceton-Mischung mit flüssiger Luft vertauscht. E 10 · 10 Sek. geglüht. F Flüssige Luft mit Kohlensäure—Aceton-Mischung vertauscht. G 1 · 10 Sek. geglüht. H $1 \cdot 10^{-2}$ mm Kohlensäure zugelassen. J 1 · 10 Sek. geglüht. K Kohlensäure abgepumpt. L 1 · 10 Sek. geglüht.

Tabelle 3.

	2268	2378	2399	2482	2537	2655	2803	2967	3022	3131
VIII.	9·86	36·67	31·90	61·35	181·50	83·22	24·67	6·33	0·66	—
IX.	4·94	13·64	12·14	20·42	45·72	12·88	2·44	0·21	—	—
X.	0·19	0·47	0·36	—	—	—	—	—	—	—

Vakuum herrscht, wie beim Kühlen mit flüssiger Luft. Kühlte man wieder mit flüssiger Luft, so trat auch jetzt keine Änderung ein (D), sondern erst wenn mehrere Male kurz geglüht wurde, ging die Emp-

findlichkeit auf den Ausgangswert zurück (E). F bis G stellt eine Wiederholung des Vorganges von A bis B dar. Brachte man nun die Folie in diesem Zustand mittlerer Empfindlichkeit mit Kohlensäure in Berührung, so änderte sich die Empfindlichkeit zwar nicht (H), doch nach einmaligem Glühen war die Folie fast unempfindlich geworden (I), entsprechend einer Grenzwellenlänge von 2400 Å (X). Abpumpen und nachfolgendes einmaliges kurzes Glühen brachte die Empfindlichkeit wieder auf den alten Wert (K). Kohlensäure wirkt also analog reinem Sauerstoff erniedrigend, doch ist diese Erniedrigung viel leichter als beim Sauerstoff rückgängig zu machen.

Diskussion.

Wasserstoff und Sauerstoff haben also, entgegen früheren Ergebnissen, an einer frischen, lang ausgeheizten Folie keinen Einfluss auf deren lichtelektrisches Verhalten. Der hier gemachte Befund, dass, nach einer Vorbehandlung mit Wasserstoff, Sauerstoff die photoelektrische Empfindlichkeit des Platins herabsetzt, ist so zu deuten, dass diese Vorbehandlung erst die Adsorption von Sauerstoff ermöglicht. Durch diese Vorbehandlung werden nämlich, wie auch aus der Paralleluntersuchung von H. Reischauer zu entnehmen ist, die Eingangsstellen der Oberfläche für Gasadsorption freigelegt. Die nun einsetzende abwechselnde Empfindlichkeitserhöhung durch Wasserstoff und Erniedrigung durch Sauerstoff beruhen auf der Reduktion des gebildeten Oberflächenoxydes und seiner erneuten Bildung. Diese Empfindlichkeitsänderungen haben ihre Ursache in Änderungen der Austrittsarbeit, wie aus den gleichzeitig beobachteten Änderungen der langwelligen Grenze hervorgeht. Wasserstoff selbst bildet an der Platinfolie keine Adsorptionsschicht (ebenfalls in Übereinstimmung mit den direkten Beobachtungen von H. Reischauer). Die Rolle des Wassers ist eine vollkommen andere und davon unabhängige. Die Versuche zeigen, dass es eine lose, leicht desorbierbare Adsorptionsschicht bildet, welche offenbar durch seine van der Waalsschen Anziehungskräfte (im wesentlichen Dipolkräfte) verursacht wird. Es sitzt dabei vermutlich der Sauerstoff dem Platin zugekehrt, der Wasserstoff nach aussen. Die dadurch hervorgerufene elektropositive Aussenschicht verringert die Austrittsarbeit.

Der von Klumb[1]) an anderen Metallen und von Abendroth[2]) an Platin beobachtete, und in vorliegender Arbeit bestätigte Anstieg

[1]) Klumb, H., loc. cit. [2]) Abendroth, B., Z. Physik **85** (1933) 530.

der Empfindlichkeit, welcher auftritt, wenn die flüssige Luft von der Falle entfernt wird, soll nach diesen Autoren möglicherweise durch Wasser verursacht sein. Nach vorliegenden Versuchen muss eine andere Ursache vorliegen. Denn erstens wird eine Wasserhaut beim Wiederheranbringen der flüssigen Luft entfernt, während die durch die kondensierten Gase hervorgerufene Erhöhung bei dieser Behandlung bestehen bleibt. Zweitens wird diese Empfindlichkeitserhöhung bereits hervorgerufen, wenn man die flüssige Luft mit Kohlensäure—Aceton-Mischung vertauscht. Sie kann also nur durch ein Gas hervorgerufen werden, das bei der Temperatur der Kohlensäure—Aceton-Mischung flüchtig ist oder zum mindesten bereits einen hohen Dampfdruck besitzt, Bedingungen, die Wasser nicht erfüllt.

Auch Kohlensäure kann, wie die Versuche zeigen, nicht die Ursache der Empfindlichkeitserhöhung sein, denn sie zeigt gerade das entgegengesetzte Verhalten. Ob die durch sie verursachte Empfindlichkeitserniedrigung eventuell darauf beruht, dass sie am glühenden Platin in Kohlenmonoxyd und Sauerstoff zerlegt wird und sich dann eine Sauerstoffschicht ausbildet, erscheint wenig wahrscheinlich, dafür ist die Schicht im Gegensatz zu reinen Sauerstoffschichten durch Glühen zu leicht zu entfernen. Im Gegenteil legt die leichte Entfernbarkeit einer Kohlensäureschicht in Verbindung mit ihrer erniedrigenden Wirkung die Deutung nahe, dass der durch kurzes Glühen erzielbare Anstieg der Empfindlichkeit einer frischen Platinfolie durch Entfernung einer Kohlensäureschicht verursacht wird, die sich auf dem Platin während des Fabrikationsganges leicht ausbilden kann, da die Platinfolie während des Auswalzens mehrfach in Leuchtgasflammen geglüht wird.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalisch-chemischen Institut der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt a. M. in der Zeit von Wintersemester 1931/1932 bis Wintersemester 1933/1934 ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer, danke ich herzlichst für die Anregung zu dieser Arbeit, sein stets förderndes Interesse und seine jederzeitige Hilfsbereitschaft.

Zur Stereochemie der freien Triarylmethylradikale.

Eine total asymmetrische Synthese[1]).

Von

G. Karagunis und **G. Drikos.**

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 7. 34.)

Wird an freie asymmetrische Radikale unter gleichzeitiger Bestrahlung mit zirkular polarisiertem Licht Halogen addiert, so beobachtet man das Auftreten optischer Aktivität. Diese kann nur durch die Annahme einer pyramidalen Form des Radikals gedeutet werden.

Schon GOMBERG[2]) hat gleichzeitig mit der Entdeckung des freien Triphenylradikals $(C_6H_5)_3C-$ auch die Frage nach der sterischen Konfiguration desselben aufgeworfen. Wäre ein Radikal mit drei verschiedenen Substituenten, wie z. B. $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5C_6H_4 \\ C_{10}H_7 \end{matrix}\!\!>\!C-$ in einer optisch aktiven Form existenzfähig, so wäre dieses ein Beweis dafür, dass die drei Kohlenstoffvalenzen auch nach der Abtrennung des vierten Substituenten im Radikal in der vom Tetraeder ursprünglich gegebenen Richtung verharren, indem das Molekül nun eine mehr oder minder flache Pyramide bildet. Mit anderen Worten: ein solches Radikal müsste in zwei optisch aktive Formen, eine links- und eine rechtsdrehende, spaltbar sein. Ein negativer Ausfall dieses Versuches würde nicht unbedingt dafür sprechen, dass die Anordnung der drei Valenzen eine ebene ist, indem diese etwa nach den Ecken eines Dreieckes gerichtet sind, dessen Mittelpunkt das asymmetrische Kohlenstoffatom bildet, weil man eventuell mit einer grossen Racemisationsgeschwindigkeit des an sich räumlich konfigurierten Radikals rechnen müsste.

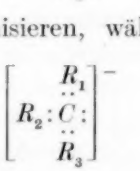
Von vielen Autoren[3]) in dieser Richtung unternommene Versuche blieben ohne Ergebnisse. Es erwies sich als ausserordentlich schwierig

[1]) Vgl. die vorläufige Mitteilung in den Naturwiss. **21** (1933) 607. Praktika. Juni 1934. [2]) GOMBERG, M., Ber. dtsch. chem. Ges. **33** (1900) 3150; **37** (1904) 2036. [3]) SCHMIDLIN, J. und GARCIA-BANUS, Ber. dtsch. chem. Ges. **45** (1912) 3188, MEISENHEIMER, J. und NERESHEIMER, Lieb. Ann. **423** (1921) 105. KARAGUNIS, G., Diss., Freiburg i. Br. 1926. KRAUS, H., Diss., München 1927.

zu einem optisch aktiven *d*- oder *l*-Triarylmethylhalogenid zu gelangen, an welchem geprüft werden könnte, ob nach Abtrennung des Chlors die optische Aktivität erhalten bleibt oder nicht.

In letzter Zeit berichtete S. E. WALLIS[1]) und seine Mitarbeiter von der Darstellung komplizierterer Triarylmethanderivate mit optischer Aktivität. Durch Spaltungsversuche stellten sie fest, dass die Carboniumionen

sich unmessbar rasch racemisieren, während die asymmetrischen Anionen



wenigstens für eine geraume Zeit in einer optisch aktiven Form existenzfähig sind. Über die Konfiguration der freien Radikale selbst konnten sie auf Grund ihrer Versuche keine Entscheidung treffen.

Aus Analogiegründen zum dreiwertigen Stickstoff, bei welchem trotz vielfacher Versuche nicht möglich geworden ist optisch aktive Verbindungen darzustellen[2]), glaubten wir annehmen zu dürfen, dass ein Triarylmethylradikal, falls es räumlich, d.h. pyramidal konfiguriert ist, sicher einer sehr raschen Racemisation unterliegen würde, welche wohl durch eine Schwingung des *C*-Atoms gegen die Basis der Pyramide zustande kommen dürfte[3]). Wir waren daher der Meinung, dass man zur Lösung der gestellten Frage mit einer mehr physikalischen Methode an das Radikal selbst herangehen müsste und versuchen sollte, nachzuweisen, ob es eine Mischung zweier spiegelbildlicher Isomeren darstellt. Man würde auf diese Weise die durch die eben genannte rasche Racemisation bedingte Unsicherheit in der Deutung der Ergebnisse, sowie die Schwierigkeiten bei der Darstellung eines optisch aktiven *d*- oder *l*-Triarylmethylhalogenides umgehen können.

Nach der erfolgreichen asymmetrischen Zersetzung des Dimethylamides der racemischen α-Azidopropionsäure mit Hilfe von zirkular

[1]) WALLIS, S. E., J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 4753; **55** (1933) 3838. [2]) MEISENHEIMER, J., ANGERMANN, L., FINN, O. und VIEWEG, E., Ber. dtsch. chem. Ges. **57** (1924) 1744. [3]) Vgl. ähnliche Annahme von MEISENHEIMER für den dreiwertigen Stickstoff, Ber. dtsch. chem. Ges. **57** (1924) 1747.

polarisiertem Licht durch KUHN und KNOPF[1]) und des Nitrosites des Humulins durch MITCHELL[2]) erschien es uns als durchaus möglich, zu einer experimentellen Entscheidung der gestellten Frage durch Anwendung folgender Überlegungen zu gelangen, welche auf den in letzter Zeit vor allem von W. KUHN[3]) entwickelten Anschauungen über die optische Aktivität beruhen. Würde man einem in Lösung befindlichen Triarylmethylradikal mit drei verschiedenen Substituenten seinen vierten fehlenden Liganden, unter gleichzeitiger Bestrahlung des reagierenden Gemisches mit zirkular polarisiertem Licht einer Wellenlänge, die vom Radikal absorbiert wird, zuführen, so wäre unter Umständen[3]) zu erwarten, dass die Anlagerung des vierten Substituenten mit verschiedener Geschwindigkeit an die beiden spiegelbildlichen Isomeren erfolgt. Denn ein zirkular polarisierter Strahl wird von zwei spiegelbildlichen Isomeren nach Massgabe des Anisotropiefaktors $g = \varepsilon_r - \varepsilon_l / \varepsilon$ der zugehörigen Absorptionsbande ungleich stark absorbiert. Wäre ein freies Radikal räumlich konfiguriert, und bestände es im Falle dreier verschiedener Substituenten aus einer links- und einer rechtsdrehenden Modifikation, so müsste deren Mengenverhältnis während des Reaktionsverlaufes wegen der verschiedenen Lichtabsorption und der damit verbundenen verschiedenen Aktivierung und Reaktionsgeschwindigkeit verschoben werden, und somit optische Aktivität auftreten.

Die Wahl der für die Synthese in Frage kommenden Substituenten war aber sehr beschränkt. Vor allem fehlt es bei den monomeren, vollkommen dissoziierten Radikalen an einer rein photochemischen Reaktion, d. h. einer solchen, welche nur unter der Wirkung des Lichtes stattfindet. Wir entschlossen uns die Anlagerung der Halogene an das Radikal vorzunehmen, obwohl es nicht leicht zu entscheiden war, in welchem Grade die auch im Dunkel rasch stattfindende Reaktion:

$$2\,\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix}\!\!>\!C- \;+\; Cl_2 = 2\,\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix}\!\!>\!C-Cl$$

durch die Belichtung beeinflusst wird. Wir glaubten jedoch aus Analogiegründen zu der bekannten photochemischen Umlagerung der

[1]) KUHN, W. u. KNOPF, E., Z. physik. Chem. (B) **7** (1930) 292. [2]) MITCHELL, S., J. chem. Soc. London **1928**, 3258. [3]) KUHN, W. und FREUDENBERG, K., Natürliche Drehung der Polarisationsebene. Hand- u. Jahrb. Bd. 8/III.

Triarylmethylchloride in Carboniumsalze von LIFSCHITZ[1]), auch bei der verwandten Reaktion zwischen Radikal und Halogen eine Beeinflussung durch Licht annehmen zu dürfen. Auch waren wir über den Anisotropiefaktor der Radikalbanden, von dessen Grösse der Erfolg des Versuches abhinge, im unklaren, weil dessen Ermittelung die Herstellung und Isolierung des eben in Frage stehenden freien Radikales mit optischer Aktivität voraussetzte. Wir konnten somit nur durch den Ausfall des oben auseinandergesetzten Experimentes entscheiden, ob den Absorptionsbanden des freien Radikales ein von Null verschiedener Anisotropiefaktor zukommt. Das Ergebnis unserer Versuche haben diese Vermutungen bestätigt. Nimmt man die Halogenanlagerung an das Radikal unter gleichzeitiger Belichtung mit zirkular polarisiertem Licht vor, so beobachtet man das Auftreten einer schwachen, aber deutlich erkennbaren, ausserhalb der Messfehler liegenden, optischen Aktivität, deren Vorzeichen entgegengesetzt ist dem des angewandten zirkular polarisierten Lichtes.

Beschreibung der Apparatur.

Der wesentliche Teil der benutzten, in Fig. 1 skizzierten Versuchsanordnung besteht aus einem Polarisationsgefäss Q von einer solchen Konstruktion, dass es zugleich als Reaktionsgefäss dienen kann. Es besteht aus einem Quarzrohr mit Kühlermantel von 10 cm Länge, mit aufgeschmolzenen, planparallelen Fenstern und zwei Zuführungsröhren R. Es wird in den Strahlengang P des Polarisationsapparates[2]) genau zentriert. Dieses Reaktionsgefäss trägt in der Mitte oben ein drittes planparalleles Fenster aufgeschmolzen, durch welches der zirkular polarisierte Strahl senkrecht von oben hindurchkommt. Dicht unterhalb dieses Fensters ist ein 0·2 mm enges Loch L geblasen, durch welches eine spitz ausgezogene Kapillarröhre luftdicht eingeführt wird (abdichten mit wenig DE KHOTINSKY-Kitt). Diese Kapillarröhre ist durch einen Hahn F (in Fig. 2 grösser gezeichnet) mit einem Gefäss A verbunden, welches je nach dem Versuch flüssiges Brom oder eine an Chlor gesättigte CCl_4-Lösung enthält. Das in Lösung befindliche Radikal lässt im Reaktionsgefäss unterhalb dieses oberen Fensters einen kleinen mit CO_2 gefüllten Raum frei, in welchen durch Öffnen des Hahnes F das Halogen langsam eingeführt wird. So kommt das Halogen nur an der bestrahlten Oberfläche mit dem Radikal in Berührung, an welcher es mit ihm schneller reagiert, als es in das Innere der Flüssigkeit hineindiffundieren kann, wo der zirkular polarisierte Strahl wegen der starken Absorption nicht eindringt. Diese Anordnung ist notwendig in Anbetracht der

[1]) LIFSCHITZ, J., Ber. dtsch. chem. Ges. **52** (1919) 1919. LIFSCHITZ, J. und JOFFÉ, C. J., Z. physik. Chem. **97** (1921) 426. LIFSCHITZ, J., Ber. dtsch. chem. Ges. **58** (1925) 2434. [2]) Wir möchten Herrn Prof. G. ATHANASSIADIS und Prof. D. HONDROS für die bereitwillige Überlassung des Polarisationsapparates und anderer im Laufe dieser Arbeit benutzten Instrumente aus dem physikalischen Institut der Universität bestens danken.

raschen Dunkelreaktion. So ist man imstande, gleichzeitig durch eine verhältnismässig lange Schicht von 10 cm während des ganzen Reaktionsverlaufes polarimetrische Beobachtungen zu machen. Durch den Kühlermantel des Polarisations-

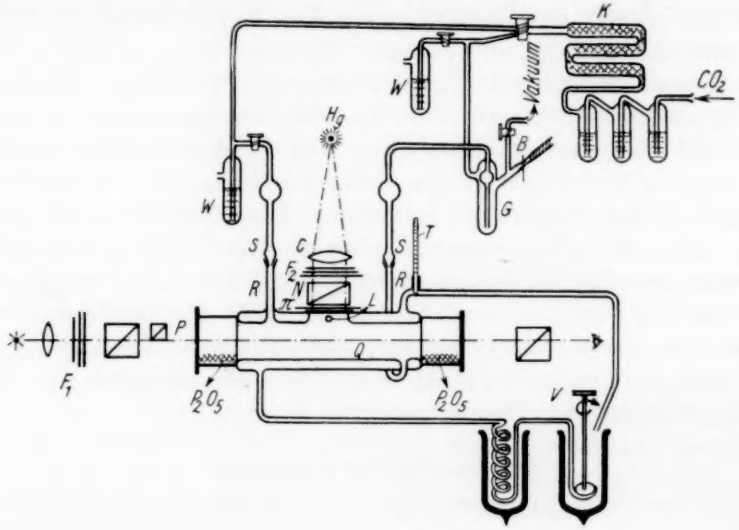


Fig. 1.

und Reaktionsrohres wird durch eine Pumpvorrichtung V ständig temperierte Flüssigkeit hindurchgeleitet (T ist ein Thermometer), wodurch das Reaktionsgemisch auf konstanter Temperatur gehalten wird.

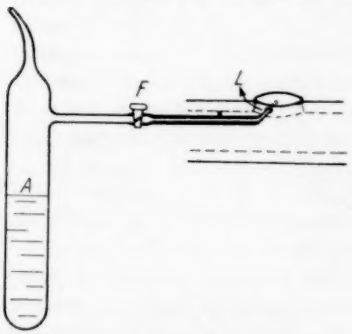


Fig. 2.

Die von oben senkrecht zur Beobachtungsrichtung erfolgende Bestrahlung wird durch eine Quecksilberlampe oder durch eine elektrische Natriumdampflampe grosser Intensität bewerkstelligt. Der Strahlengang ist aus der Fig. 1 ersichtlich. C ist eine Kondensorlinse, durch welche das Licht parallel gemacht wird, F eine Filterreihe, welche für den Fall einer Bestrahlung mit der Wellenlänge 4350 Å, aus einer 3%igen Chininsulfatlösung und zwei Kobaltgläsern besteht. Wie spektroskopisch nachgewiesen wurde, wird durch diese Filter nur die Wellenlänge 4350 Å (sehr schwach auch die von der Zn—Cd-Füllung herrührenden Linien 4050, 4100, 4675, 4725 und 4800 Å) hindurchgelassen. N ist ein Nicolprisma und π ein dazu passend orientiertes $\lambda/4$-Glimmerplättchen, wodurch der Lichtstrahl zirkular polarisiert wird. Das beschriebene Reaktionsgefäss ist mit der übrigen Glasapparatur durch zwei Schliffe S verbunden, die so mit chloriertem Hochvakuumfett geschmiert sind,

dass die hindurchgehende Radikallösung nur wenig mit demselben in Berührung kam. G ist das Gefäss, in welches die Radikallösung hineinfiltriert wird, W sind mit H_2SO_4 gefüllte Flaschen, die zum Absperren von der atmosphärischen Luft dienen, K sind Trocken- und Reinigungsvorlagen für das zum Füllen der Apparatur dienende CO_2. Die ganze Apparatur konnte mit einer Hochvakuumpumpe verbunden werden und von der Luft durch wiederholtes Evakuieren und Nachfüllen mit trockenem Kohlendioxyd befreit werden.

Die Arbeitsweise war folgende: etwa 0·5 g des *d-l*-Triarylmethylchlorids wurden in etwa 35 cm³ reinem, frisch destilliertem und getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit Überschuss an reinem Quecksilber in einem Kölbchen bei vollkommenem Luftabschluss etwa 10 Stunden kräftig geschüttelt. Die tiefgefärbte Lösung des freien Radikals wurde, ohne mit der Luft in Berührung zu kommen (weil das Radikal sich sonst momentan durch Sauerstoffaufnahme in das schwerlösliche Peroxyd verwandelt), erst durch zwei Schichten von Glaswolle und dann durch ein Glas- und Barytfilter in das Gefäss G hineinfiltriert. Die Apparatur wird dann an der Stelle B abgeschmolzen. Die vollkommen klare Lösung wird durch CO_2 von G in das Reaktions- und Beobachtungsgefäss Q hinübergedrückt. Die Kohlensäure entstammt einem Kippschen Apparat und ist vollkommen frei von Wasser und Sauerstoffspuren. Das Gefäss G hat eine solche Form, dass beim Überführen der Radikallösung immer etwas von dieser in der kugelförmigen Erweiterung M zurückbleibt, und so wird das hindurchgehende Kohlendioxyd von etwaigen letzten Sauerstoffspuren befreit. Sehr wesentlich für die einwandfreie Durchführung des Versuches ist die vollkommene Abwesenheit von Sauerstoff. Denn das in kleinen Mengen sich bildende Peroxyd bleibt in Lösung als feine Trübung, welche die polarimetrischen Ablesungen fälschen könnte[1]). Nach Eintreten der Temperaturkonstanz liest man den Nullpunkt ab und beginnt die Bestrahlung mit zirkular polarisiertem Licht, indem man zugleich den Hahn F öffnet, um das Halogen durch das kapillare Rohr in das Reaktionsgefäss eintreten zu lassen. Die Ablesungen, auf welche wir besondere Sorgfalt verwandten, und welche auf 0·01° genau waren, wurden alle 3 bis 5 Minuten gemacht, nachdem jedesmal der Hahn F geschlossen wurde und durch kräftiges Rühren mit Kohlendioxyd die durch die Reaktion entstandenen Konzentrationsunterschiede in der ganzen Lösung ausgeglichen waren. Wegen der starken Absorption des Phenyl-biphenyl-α-naphthylmethyls wandten wir als Lichtquelle für den Polarisationsapparat eine starke Projektionsglühlampe an. Durch eine Serie F_1, von roten Glasfiltern wurde der Bereich zwischen 6430 und 7000 Å isoliert. Im Falle des an zweiter Stelle unten angeführten Radikales, welches erst im Violetten absorbiert, wurden diese Filter durch einen Monochromator ersetzt, wodurch Messungen auch im grünen Teil des Spektrums möglich waren.

Die Versuche wurden einerseits mit dem monomeren, vollkommen dissoziierten Phenyl-biphenyl-α-naphthylmethyl, andererseits mit dem unvollständig dissoziierten Phenyl-*p*-methylphenyl-*p*-äthylphenylmethyl durchgeführt. Die meisten Versuche wurden jedoch mit dem ersten Radikal durchgeführt, weil wir vom letzteren nur wenig Substanz hatten. Das Phenyl-biphenyl-α-naphthylmethylradikal hat in CCl_4 eine tief weinrote Farbe, welche in der angewandten Konzentration den gesamten sichtbaren Teil des Spektrums bis zu 6850 Å absorbiert. In grösserer Ver-

[1]) Zocher, H., Z. physik. Chem. **98** (1921) 293.

dünnung[1]) (1:5000) zeigt das Absorptionsspektrum ein breites Band, welches bei etwa 5000 Å beginnt und bis ins Ultraviolette hineinreicht und eine schmale, schwächere Absorptionsbande um den Bereich der gelben Natriumlinie herum. Es wurde daher mit der 4350 Å Wellenlänge einer *Hg*-Lampe und der 5890 Å einer elektrischen Natriumdampflampe bestrahlt.

Messergebnisse.

Wie aus Fig. 3 und 4 ersichtlich ist, beginnt der Nullpunkt des Polarimeters sich zu verschieben, sobald die Reaktion unter gleichzeitiger Belichtung einsetzt. Die Drehungen erreichen einen Höchst-

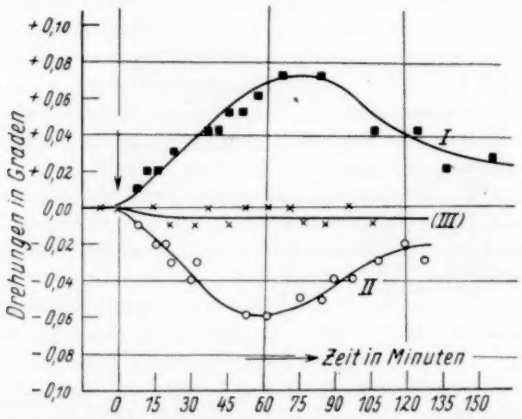


Fig. 3. Polarimetrische Ablesungen bei der Reaktion zwischen Radikal und Cl_2 unter gleichzeitiger Bestrahlung mit linkszirkularem (I), rechtszirkularem (II) bzw. unpolarisiertem (III) Licht der Wellenlänge 4350 Å.

betrag von 0·08° bzw. 0·15°, um dann beim Fortschreiten der Reaktion wieder abzufallen. Bestrahlt man mit rechtszirkularem Licht, so ist die beobachtete Drehung negativ (Kurve I), bestrahlt man mit linkszirkularem Licht, so ist die Drehung positiv (Kurve II)[2]). Die Kurven verlaufen nach oben und unten fast symmetrisch, indem sie nach Erreichung des Maximalwertes bis auf einen kleinen Restbetrag auf den ursprünglichen Nullwert zurückgehen. Nimmt man den Versuch unter genau denselben Bedingungen vor, indem man aber mit ge-

[1]) Schmidlin, J., Das Triphenylmethyl. S. 173. [2]) Dies gilt sowohl für die Linie 4350 als auch für die Linie 5890. Die in der vorläufigen Mitteilung gemachte Feststellung, dass die Drehungen durch die eine Linie entgegengesetzt sind der der anderen, rührte von einer versehentlichen Ablesung der Stellung der $\lambda/4$-Plättchen und damit des Drehsinnes des zirkular polarisierten Lichtes her.

wöhnlichem Licht bestrahlt, so tritt keine optische Aktivität auf. Wie Kurve III (Fig. 3) zeigt, bleibt der Nullpunkt während der ganzen Reaktion innerhalb der Messgenauigkeit von $\pm 0{\cdot}01°$ konstant. Wendet man grössere Konzentrationen an Radikal an (bis zu 3%), so werden im Falle des Phenyl-4-methylphenyl-4-äthylphenyl-methyls bei welchem auch im grünen Spektralbereich polarimetrische Ablesungen möglich waren, Drehungen bis zu $0{\cdot}15°$ beobachtet. Wir haben versucht, diese an sich kleine, aber ausserhalb der Messfehler liegende Drehung zu vergrössern. Die Ursachen für die Kleinheit des Dreh-

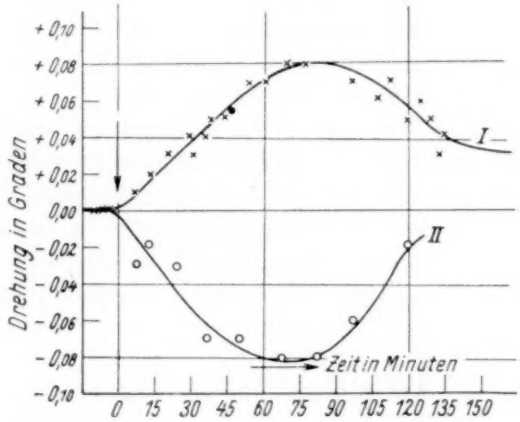


Fig. 4. Polarimetrische Ablesungen bei der Reaktion zwischen Radikal und Cl_2 unter gleichzeitiger Bestrahlung mit linkszirkularem (I) bzw. rechtszirkularem (II) Licht der Wellenlänge 5890 Å.

betrages dürften in erster Linie an der bereits oben erwähnten raschen Dunkelreaktion liegen, sowie an der Tatsache, dass bei der Reaktion zwischen Radikal und Halogen im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!- + Cl_2 = \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix}\!\!>\!C - Cl + Cl$$

Halogenatome entstehen, welche unterschiedslos mit gleicher Geschwindigkeit mit beiden Formen d und l reagieren, trotz Belichtung mit zirkular polarisiertem Licht. Um die Lichtreaktion gegenüber der Dunkelreaktion stärker hervortreten zu lassen, wiederholten wir die Versuche bei einer Temperatur von $-60°$, indem wir durch den Kühlermantel Benzin als Kältetransportmittel zirkulieren liessen. Dieses

passierte erst durch Bleischlangen, die in einer Kohlendioxyd—Alkohol-Kältemischung hingen (vgl. Fig. 1). Das Polarisationsgefäss wurde zur Vermeidung eines Beschlagens der Fenster mit zwei Doppelfenstern versehen. In den Zwischenraum wurde P_2O_5 gebracht.

Doch konnte die Dunkelreaktion auch bei dieser Temperatur nicht wesentlich herabgesetzt werden, wohl wegen ihrer kleinen Aktivierungswärme. Tiefere Temperaturen konnten wir nicht anwenden, da die Löslichkeit des sich bei der Reaktion bildenden Triarylmethyl-Halogenids in allen indifferenten Lösungsmitteln bei tieferer Temperatur als $-60°$ zu gering war, und sein Ausfallen die polarimetrischen Ablesungen unmöglich machte. Wir versuchten auch die Reaktion zwischen Radikal und Jod photochemisch auf asymmetrische Weise zu beeinflussen. Die Versuche führten jedoch zu keiner optischen Aktivität, weil diese Reaktion zu einem Gleichgewicht führt und etwa gebildetes, optisch-aktives Jodid sich wiederum über das freie Radikal racemisiert. Auch wurden die Beobachtungen durch die Lichtabsorption seitens des Jods erschwert, welche sich zu der des Radikals addierte und dadurch das Gesichtsfeld sehr dunkel machte. Dagegen gelang es, die Anlagerung von HCl an das Radikal[1]) im Sinne der Gleichung:

$$2\,\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix}\!\!>\!C- \;+\; HCl \;\rightleftarrows\; \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix}\!\!>\!C-Cl \;+\; \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix}\!\!>\!C-H$$

durch zirkulares Licht zu beeinflussen und Drehungen bis zu $0{\cdot}1°$ zu beobachten.

Diskussion der Ergebnisse.

Bezüglich der Deutung der beobachteten optischen Aktivität glauben wir, dass sie auf eine total asymmetrische Synthese, d. h. auf die Bildung der einen der beiden Formen des *d-l*-Triarylmethylhalogenides aus dem Radikal in etwas überwiegender Menge zurückzuführen ist. Eine asymmetrische Zersetzung der bei der Reaktion entstehenden Halogenide durch das Licht, kommt schon deswegen nicht in Frage, weil diese farblos sind. Die angewandten Wellenlängen 4350 und 5890 Å werden von diesen nicht absorbiert und können folglich nicht zersetzend wirken. Zur Kontrolle wurden Lösungen der reinen *d-l*-Triarylmethylhalogenide im beschriebenen Polarisations- und Reaktionsgefäss mit den Wellenlängen 4350 und 5890 Å bestrahlt,

[1]) Schlenk, W. und Herzenstein, A., Ber. dtsch. chem. Ges. **43** (1910) 3544.

ohne dass dabei die geringste optische Aktivität aufkam. Da jedoch bei der Reaktion zwischen Radikal und Halogen auch kernhalogenierte Produkte in geringer Menge entstehen[1]), welche sekundär einer Zersetzung durch das Licht unterliegen könnten, wurde eine im Dunkeln aus Radikal und Halogen bereitete Halogenidlösung mit zirkular polarisiertem Licht bestrahlt, ohne dass jedoch hierbei optische Aktivität beobachtet wurde. Auch das freie Radikal selbst, vor allem das vollkommen dissoziierte, erleidet in diesem Spektralbereich keine photochemische Zersetzung, was durch den Versuch in gleicher Weise wie beim Halogenid geprüft wurde.

Dass die beobachteten Effekte wirklich auf die Entstehung einer kleinen Menge einer molekular aktiven Verbindung zurückzuführen ist, wurde durch einen Kontrollversuch mit dem symmetrischen Triphenylmethylradikal bekräftigt, welches unter genau denselben Bedingungen mit Chlor und zirkular polarisiertem Licht behandelt, keine optische Aktivität zeigte. Ob nun die beobachteten Drehungen dem bei der Reaktion sich bildenden aktivem Chlorid oder dem übrigbleibenden, optisch aktiven Radikal zukommt, bleibt zunächst unentschieden. Wahrscheinlich ist jedoch, dass letzteres sich unmessbar rasch racemisiert, so dass die Drehung dem aktiven Halogenid zukommt. Dadurch ist sogar die Möglichkeit der Bildung nur der einen Form des Halogenides gegeben. Wie es dem aber auch sei, es könnte auf die beschriebene Art aus einem plankonfigurierten Radikal keine optische Aktivität entstehen, denn die Wahrscheinlichkeit für die Anlagerung des Halogens an die eine oder andere Seite der durch ein planes Radikal bestimmten Ebene und somit die Wahrscheinlichkeit für die Entstehung der *d*- und *l*-Form wären gleich gross. Wir müssen aus diesen Versuchen folgern, dass die von uns untersuchten asymmetrischen Radikale die Form einer mehr oder minder flachen Pyramide haben.

In dieser Hinsicht möchten wir auf die Arbeiten von E. Hückel[2]) hinweisen, welcher das Problem der Dissoziation der Hexaaryläthane in freie Radikale von theoretischem Standpunkte behandelt. Nach E. Hückel kommt die Dissoziation der Äthane in freie Radikale dadurch zustande, dass die Substituenten durch ihre Wechselwirkung von der tetraedrischen in die flache Anordnung übergehen und die dabei freiwerdende Resonanzenergie einen Teil der zur Sprengung der

[1]) Schmidlin, J., Das Triphenylmethyl. S. 86. [2]) Hückel, E., Z. Physik 83 (1933) 632.

Äthanbindungen nötigen Arbeit liefert. Die drei Valenzen des Radikals lägen demnach in einer Ebene.

Dieser Gegensatz zwischen den hier mitgeteilten Experimenten und den theoretischen Überlegungen E. Hückels ist vielleicht nur ein scheinbarer. Nimmt man an, dass das Kohlenstoffatom des Radikals Schwingungen gegen die Basis der Pyramide ausführt, so wäre die Konfiguration desselben im zeitlichen Mittel eine ebene. Die Überlegungen Hückels würden das Verhalten des freien Radikales im zeitlichen Mittel betreffen und beschreiben. Durch das beschriebene photochemische Reaktionsverfahren hätten wir hingegen das Radikal in einer seiner extremen Lage, d. h. in seiner räumlich pyramidalen Form gefasst und durch die Halogenaddition festgelegt. Die Möglichkeit, dass das Radikal im normalen Zustand plankonfiguriert ist und erst durch die Lichtabsorption in die räumliche Form übergeht, erscheint uns unwahrscheinlich.

Wir haben Versuche im Gange um diese Resultate auf anderem, unabhängigem Wege zu prüfen.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Anordnung beschrieben, welche gestattet, die Reaktion zwischen einem freien, asymmetrischen Radikal und Halogen unter gleichzeitiger Bestrahlung mit zirkular polarisiertem Licht polarimetrisch zu verfolgen.

2. Hierbei wird das Auftreten von Drehungen bis zu einem Betrage von 0·08° bzw. 0·15° festgestellt.

3. Die Ergebnisse werden diskutiert und dahin gedeutet, dass die beobachtete Drehung auf einer total asymmetrischen Synthese beruht, und dass somit die drei Valenzen des freien Radikales nicht in einer Ebene liegen.

Athen (Griechenland), Physikal.-chem. Laboratorium der Universität.

Röntgenographische Studien an Choleinsäuren[1]).

Von

Y. Go und O. Kratky.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 28. 5. 34.)

Die röntgenographische Untersuchung von mehreren Paraffin-Monocarbon-Choleinsäuren führte wesentlich auf zwei experimentelle Ergebnisse. Erstens sind die Diagramme fast durchwegs identisch und zweitens ist der Quotient aus dem Gewicht des Elementarkörpers und des chemischen Moleküls nicht immer ganzzahlig. Beide Tatsachen erklären sich zwanglos aus der angenommenen Struktur: in dem stets gleichen „Grundgitter" aus Desoxycholsäuremolekülen sitzen die Fettsäuremoleküle geradlinig hintereinander. Die sicher vorhandenen „Zwischenschichtlinien" können bei diesem Modell so schwach sein, dass sie der Beobachtung entgehen.

Problemstellung.

Wieland und Sorge[2]) entdeckten, dass die Desoxycholsäure $C_{24}H_{40}O_4$ mit einer grossen Zahl von organischen Substanzen gut kristallisierte, von ihnen als „Choleinsäuren" bezeichnete Molekülverbindungen bildet. Diese enthalten im allgemeinen mehrere Moleküle Desoxycholsäure auf 1 Molekül der anderen Komponente.

Wie Boedecker[3]) fand, kommt die gleiche Fähigkeit der Apocholsäure zu und nach A. v. Kuthy[4]) auch einigen weiteren verwandten Säuren.

Schon die Entdecker haben angenommen, dass diese Verbindungen nach dem Koordinationsprinzip aufgebaut sind. Besonders

[1]) Leider musste die Untersuchung wegen Auflösung des Kaiser Wilhelm-Institutes für Faserstoffchemie in einem unfertigen Stadium auf unbestimmte Zeit unterbrochen werden. Da Effekte gefunden wurden, welche geeignet sind, die bisherigen Vorstellungen über den Aufbau der Choleinsäuren in wesentlichen Punkten zu modifizieren, entschlossen wir uns schon jetzt zu einer Veröffentlichung. [2]) Wieland, H. und Sorge, H., Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **97** (1916) 1. Die Zahl der Verbindungen wurde später noch vermehrt und die Substanzen durch Aufnahme von Schmelzdiagrammen eingehend charakterisiert: Rheinboldt, H. und Mitarbeiter, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **180** (1929) 180, 255. Liebigs Ann. Chem. **451** (1927) 256, 260; **473** (1929) 249. Ferner Sobotka, H. und Goldberg, A. A., Biochem. J. **26** (1932) 555. [3]) Boedecker, Ber. dtsch. chem. Ges. **53** (1920) 1852. [4]) v. Kuthy, A., Biochem. Z. **244** (1932) 308.

anschaulich tritt die Analogie zu den anorganischen Komplexverbindungen hervor, wenn wir eine Anzahl von Choleinsäuren betrachten, mit den Gliedern einer homologen Reihe als der zweiten Komponente. So reagiert Desoxycholsäure mit den gesättigten Fettsäuren und zwar je nach der Länge der Fettsäurekette in Molverhältnissen von 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 6 und 1 : 8. Nach WIELAND und SORGE[1]) treten die Fettsäuremoleküle als Koordinationszentren auf und ihre Kohlenwasserstoffgruppen liefern die chemische Bindungsenergie. Die Autoren heben aber hervor, dass ein arithmetischer Zusammenhang zwischen der Anzahl von wirksamen Gruppen und gebundenen Desoxycholsäuremolekülen nicht besteht, denken also offenbar mehr an eine vom ganzen Fettsäuremolekül ausgehende Feldwirkung.

Die obigen Zahlenverhältnisse sind die gleichen, die nach Rechnungen von HÜTTIG und LEMBERT[2]) als wahrscheinlich zu erwarten sind, wenn ein zentrales Molekül in räumlich symmetrischer Gruppierung von anderen Molekülen umgeben wird. RHEINBOLDT[3]) schliesst daraus, dass in den Kristallen dieser Verbindungen derartige Anordnungen vorliegen und der ganze Komplex — Fettsäuremolekül samt koordinierten Desoxycholsäuremolekülen — einen Gitterpunkt einnimmt. Es würden also — nach der Bezeichnungsweise dieses Autors — „organische Molekülverbindungen höherer Art" vorliegen, im Gegensatz zu den viel häufigeren „Molekülverbindungen erster Art", bei welchen die Gitterpunkte von den einfachen Molekülen gebildet werden.

Es liegt nahe, diese Vorstellung durch eine vergleichende röntgenographische Untersuchung zu prüfen. Gelänge es die Lage der Moleküle zu bestimmen, so liessen sich auch Schlüsse auf den Sitz der wirksamen Valenzen ziehen und könnte damit ein weitgehendes Verständnis der Verbindungsbildung erzielt werden.

Als Beitrag zur Lösung dieser Probleme ist die vorliegende Untersuchung aufzufassen. Sie schliesst sich an die vor längerem erfolgte Studie an Stearin-Choleinsäure[4]).

Herstellung der Präparate.

Zur Untersuchung gelangten die Verbindungen der Desoxycholsäure mit den gesättigten, unverzweigten, einbasischen Fettsäuren

[1]) WIELAND und SORGE, loc. cit. [2]) HÜTTIG, G. F. und LEMBERT, M. E., Z. physik. Chem. **104** (1923) 108. [3]) RHEINBOLDT, H., Z. anorg. allg. Chem. **39** (1926) 765. [4]) HERZOG, R. O., KRATKY, O. und KUEIJAMA, S., Naturwiss. **19** (1931) 524.

mit 2, 3, 4, 7, 8, 12, 16 und 18 C-Atomen, ferner mit der Lignocerinsäure[1]), der β-Chlorpropionsäure und Trichloressigsäure.

Die Herstellung erfolgte im wesentlichen nach den Angaben von Wieland und Sorge. Laut Vorschrift wurden die Komponenten zusammen in wenig absolutem Alkohol in der Hitze gelöst und dann die Lösung abgekühlt. Die Verbindung fällt als sehr feinkristallines Pulver aus.

Nun galt es Kristalle zu züchten, welche für die Einkristalluntersuchung genügend gross sind. Dazu wurde neuerlich in absolutem Alkohol eben gelöst und eine sehr langsame, Wochen bis Monate währende Verdunstung durchgeführt. Bei den oben genannten Fettsäuren von Propionsäure aufwärts gelang so die Herstellung nadelförmiger Kristalle von ausreichender Grösse. Bei Essigsäure und den beiden Halogenfettsäuren versagte die Methode und mit Lignocerinsäure konnten mangels ausreichender Mengen keine Züchtungsversuche angestellt werden. Diese vier Verbindungen wurden nur als Pulver der weiteren Untersuchung zugeführt.

Nimmt man beim Umkristallisieren zuviel Alkohol, so entstehen bei den Fettsäuren von 5 C-Atomen abwärts, sowie den beiden Halogenfettsäuren grosse Kristalle, jedoch von pyramidalem Habitus. Sie enthalten, wie hier nur kurz angedeutet sei, Kristallalkohol und haben eine andere Feinstruktur wie die nadelförmigen Kristalle. Bei Butter- und Propionsäure entstanden gleichzeitig an manchen Stellen der Gefässwandung auch die nadelförmigen Kristalle, bemerkenswerterweise sogar in besserer Ausbildung als bei Vermeidung eines Alkoholüberschusses.

Röntgenographische Untersuchung.

Pulveraufnahmen.

Einen gewissen Überblick erhalten wir durch eine vergleichende Betrachtung der Pulverdiagramme. Fig. 1 zeigt diese für alle im vorigen Abschnitt genannten Verbindungen, sowie für freie Desoxycholsäure. Wie man sieht, sind die Diagramme praktisch identisch, mit Ausnahme der Verbindungen von Essigsäure und Trichloressigsäure, die abweichende und auch untereinander verschiedene Diagramme geben. Desoxycholsäure selbst liefert nur ein amorphes Bild, vermag also allein nicht zu kristallisieren.

[1]) Herrn Prof. Brigl schulden wir für die freundliche Überlassung einer Probe sehr reiner Lignocerinsäure grossen Dank.

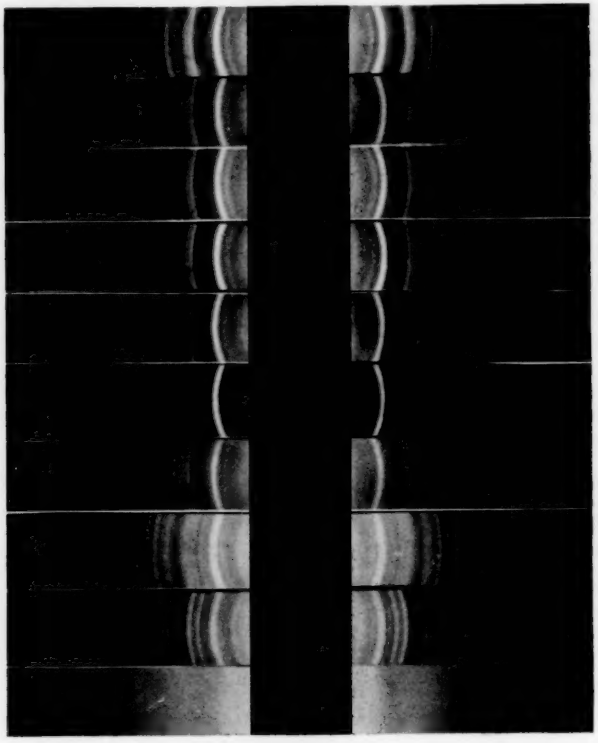


Fig. 1. Pulveraufnahmen von Desoxycholsäure (*k*) und ihren Verbindungen mit folgenden Fettsäuren: a) Lignocerin-, b) Stearin-, c) Laurin-, d) Heptyl-, e) Butter-, f) Propion-, g) β-Chlorpropion-, h) Essig-, i) Trichloressigsäure.

Die Einkristallanalyse.

Dieser wurden vor allem jene Verbindungen mit halogenfreien Fettsäuren zugeführt, die untereinander identische Pulverdiagramme zeigen (Fig. 1 b bis g). Die Untersuchung der mikroskopisch kleinen Kristalle von Aceto-Choleinsäure ist noch nicht abgeschlossen.

Kristallsystem.

Wie aus der von STEINMETZ[1]) durchgeführten kristallographischen Vermessung der Palmitin- und Stearin-Choleinsäure hervorgeht, haben diese Substanzen rhombische Symmetrie. Ferner wurde auf Grund der hergestellten WEISSENBERG-Aufnahmen, deren Umzeichnung

[1]) STEINMETZ, siehe WIELAND und SORGE, loc. cit., S. 26.

durchwegs rechtwinkelige Netze ergab, der direkte röntgenographische Nachweis für Stearin- und Heptyl-Choleinsäure erbracht (Tabelle). Die Identität der Pulveraufnahmen berechtigt zu dem Schluss, dass auch die übrigen Substanzen rhombisch kristallisieren.

Tabelle 1.

	Stearin-Choleinsäure	Palmitin-Choleinsäure	Laurin-Choleinsäure	Caprylo-Choleinsäure	Heptylo-Choleinsäure	Butyro-Choleinsäure		Propio-Choleinsäure	
a in Å	25·90	25·92	25·77	25·75	25·77	25·80		25·79	
b in Å	13·53	13·45	13·48	13·49	13·52	13·49		13·57	
c in Å	7·23	7·23	7·21	7·21	7·22	7·23		7·23	
V in Å^3	2534	2521	2505	2505	2516	2516		2530	
Dichte d	1·126	1·122	1·126	1·137	1·133	1·124		1·123	
$M_{max} = \frac{V \cdot d \cdot N_L}{10^{24}}$	1729	1714	1709	1726	1727	1714		1722	
M_{min}	3420	3392	2552	1712	1698	1656 alkoholfrei	1702 mit 1 Mol Alkohol	1250 alkoholfrei	1296 mit 1 Mol Alkohol
$n = \frac{M_{max}}{M_{min}} = \frac{V \cdot d \cdot N_L}{10^{24} M_{min}}$	0·506	0·505	0·670	1·009	1·017	1·035	1·007	1·378	1·329
n_{korr}	1/2	1/2	2/3	1	1	1	1	4/3	4/3
$100 \frac{n - n_{korr}}{n_{korr}}$	1·2	1·0	0·5	0·9	1·7	3·5	0·7	3·4	0·3
K	8	8	6	4	4	4		3	
$K \cdot n_{korr}$	4	4	4	4	4	4		4	
F	2	2	3	1	1	1		3	
Drehkristall-Aufnahmen a	+	−	−	+	+	−		−	
Drehkristall-Aufnahmen b	+	−	−	+	+	−		−	
Drehkristall-Aufnahmen c	+	+	+	+	+	+		+	
Weissenberg-Aufnahmen Äquator a	+	−	+	+	+	−		−	
Weissenberg-Aufnahmen Äquator b	+	−	−	+	+	−		−	
Weissenberg-Aufnahmen Äquator c	+	+	+	+	+	+		+	
Weissenberg-Aufnahmen I. Schichtl. c	+	−	−	−	+	−		−	
Weissenberg-Aufnahmen II. Schichtl. c	+	−	−	−	+	−		−	

Elementarkörperbestimmung.

Wegen der mangelhaften Ausbildung der Kristalle war die Einstellung und direkte Bestimmung zunächst nur bei der in die Nadelachse (= c-Achse) fallenden Translationsperiode leicht durchführbar.

Schliesslich gelang es aber, die Richtungen der Nebenachsen dadurch sichtbar zu machen, dass der Kristall senkrecht zur Nadelachse entzwei geschnitten wurde[1]). Es traten, bei schwacher Vergrösserung deutlich sichtbare Spaltrisse auf, die parallel zur b-Achse verliefen, so dass jetzt eine einigermassen gute Einstellung möglich war. Bei einem Teil der Substanzen wurde dann auch die direkte Bestimmung der drei Achsen vorgenommen, beim anderen Teil erfolgte sie indirekt, indem die Werte aus dem reziproken Netz abgelesen wurden, welches sich bei der Indizierung der WEISSENBERG-Aufnahmen ergab[2]). Der untere Teil der Tabelle gibt eine Übersicht der hergestellten Aufnahmen. + bedeutet hergestellt, — bedeutet nicht hergestellt.

In erster Näherung sind sämtliche Substanzen identisch, sowohl in bezug auf die Glanzwinkel, als auf die Auslöschungen und, soweit durch eine blosse Schätzung zu beurteilen ist, die Intensitäten. Das Ergebnis, speziell der Elementarkörperbestimmung, ist im oberen Teil der Tabelle zusammengestellt[3]). Wie wir sehen, zeigen die Wertetripel der Achsen nur geringe, gerade an der Grenze der zu erwartenden Versuchsfehler liegende Schwankungen. Es lässt sich also nicht mit Sicherheit sagen, ob überhaupt reelle Unterschiede vorhanden sind.

[1]) Derartige geschnittene Kristalle zeigen bei WEISSENBERG-Aufnahmen um die a-Achse, wo also auch die geschnittene Fläche, zumindest zeitweilig, im Röntgenstrahl ist, verdoppelte Punkte. Die naheliegende Annahme einer durch mechanische Einwirkung hervorgerufene Zwillingbildung stösst auf die Schwierigkeit, dass die neuen Punkte in ihrer Gesamtheit ein Diagramm mit anderen Auslöschungen ergeben, das entstandene Individuum demnach einer anderen Raumgruppe angehören müsste. Die eingehende Beschreibung des Phänomens erfolgt an anderer Stelle.

[2]) Sollen die WEISSENBERG-Aufnahmen für eine solche quantitative Vermessung verwendet werden, so hat man bei der Herstellung eine Reihe von möglichen Fehlerquellen zu beachten, welche sich aus der verhältnismässig komplizierten Konstruktion des Apparates ergeben. So ist zu kontrollieren, ob der Filmhalter trotz der unvermeidlichen Schlitzung genau zylindrisch ist, der Film gut anliegt und vor allem, ob die Achse des Films in jeder Lage mit der Drehachse des Kristallträgers zusammenfällt. Zur Prüfung der letzteren Forderung wurde eine kleine Hilfsapparatur verwendet: in den Filmzylinder einsetzbarer Körper mit zentrischem Loch, durch welches eine an Stelle des Kristalls justierte Nadel anvisiert werden kann. Unter Berücksichtigung dieser Punkte lässt sich eine Genauigkeit von etwa $^1/_2$% erreichen.

[3]) Wie schon bemerkt wurde, haben die aus viel Alkohol gewonnenen Verbindungen eine andere Kristallstruktur. Es wurden folgende Achsenwerte bestimmt: Aceto-Choleinsäure 13·87, 13·92, 48·77 Å, Butyro-Choleinsäure 14·40, 14·45, 48·78 Å. Hier wurde noch eine zweite Modifikation aufgefunden: 13·89, 44·96, 49 Å. Schliesslich kristallisiert auch Desoxycholsäure mit Alkohol allein: 14·10, 31·37, 49·9 Å.

Eine Diskrepanz mit den durch optische Vermessung erhaltenen Werten.

Die kristallographische Vermessung der Palmitin- und Stearinsäureverbindung durch STEINMETZ[1]) ergab die folgenden Achsenverhältnisse:

Stearin-Choleinsäure $a' : b' : c' = 1{\cdot}8598 : 1 : 0{\cdot}5057.$

Palmitin-Choleinsäure $a' : b' : c' = 1{\cdot}927 : 1 : 0{\cdot}545.$

Setzt man a' willkürlich dem röntgenographisch ermittelten Wert gleich, so ergibt sich:

Stearin-Choleinsäure $a : b : c = 25{\cdot}90 : 13{\cdot}93 : 7{\cdot}042.$

Palmitin-Choleinsäure $a : b : c = 25{\cdot}92 : 13{\cdot}43 : 7{\cdot}33.$

Wie der Vergleich mit den Werten in der Tabelle zeigt, ist bei der Palmitinsäureverbindung die Übereinstimmung mit den röntgenographisch bestimmten Achsen durchaus befriedigend, während bei der Stearinsäureverbindung Unterschiede bis fast 3% auftreten, die weit ausserhalb der Fehlergrenze der röntgenographischen Vermessung liegen.

Zur Erklärung dieser Diskrepanz zwischen Optik und Röntgenanalyse bleibt zunächst nur die Annahme, dass STEINMETZ eine andere Modifikation der Stearinsäureverbindung in Händen hatte.

Die Anzahl der Molekülkomplexe pro Elementarkörper.

Das Produkt der drei Achsen a, b und c ergibt das Volumen V der Elementarzelle. Durch Multiplikation mit dem Produkt aus Dichte d und LOSCHMIDTscher Zahl N_L erhält man das röntgenographisch bestimmte „Maximalmolekulargewicht" M_{max}. Die Dichte wurde durch eigene Messungen nach der Schwebemethode in Jodkalilösung ermittelt.

In der nächsten Spalte der Tabelle ist das chemische „Minimalmolekulargewicht" M_{min} angegeben, nämlich die jeweils einem Fettsäuremolekül äquivalente Menge. Bei dessen Berechnung wurde die Koordinationszahl K entsprechend den Angaben von RHEINBOLDT angenommen. Die Verbindungen von Butter- und Propionsäure können zwar durch Ausschaltung von Alkohol bei der Darstellung auch als Modifikation mit der Koordinationszahl 2 gewonnen werden[2]), da aber bei den zur Untersuchung verwendeten Kristallen die Darstellung stets aus alkoholischer Lösung erfolgte, müssen wir die höheren Koordinationszahlen zugrunde legen.

[1]) STEINMETZ, loc. cit. [2]) SOBOTKA, H. und GOLDBERG, A. A., loc. cit.

Der Vergleich der beiden Molekulargewichte ergibt das überraschende Resultat

$$M_{max} \leqq M_{min}$$

statt umgekehrt. Bei einem Teil der Substanzen reicht also der Molekülkomplex über den Elementarkörper hinaus. Bildet man den Quotienten M_{max}/M_{min}, bestimmt also die „Anzahl" n der Moleküle im Elementarkörper, so kommt man, wie die Tabelle zeigt, genähert auf 1 oder einen einfachen Bruch. In der Tabelle wurde auch der korrigierte Wert n_{korr} aufgeführt, sowie die Abweichungen des n von diesem in Prozenten $\left(100\,\frac{n - n_{korr}}{n_{korr}}\right)$.

Bei den ersten vier Säuren der Tabelle sind die Abweichungen gering; sie können als Versuchsfehler bei der Achsenvermessung betrachtet werden und eventuell ist auch noch bei der fünften Substanz diese Annahme möglich. Die Abweichungen bei den zwei letzten Substanzen sind dagegen so erheblich (3·5 und 3·4%), dass eine solche Deutung nicht mehr zutreffen kann. Suchen wir eine andere Erklärung, so bleibt nach der Formel

$$n = \frac{V \cdot d \cdot N_L}{10^{24}\, M_{min}}$$

nur die Annahme eines zu grossen d oder zu kleinen M_{min}.

Die Dichte könnte wohl nur durch Einschlüsse oder anhaftende Luftbläschen gefälscht worden sein, was aber einen in der verkehrten Richtung liegenden Fehler verursachen würde.

Das chemische Molekulargewicht kann dagegen tatsächlich grösser sein. Nimmt man an, dass die Verbindungen auf 1 Molekül Fettsäure je 1 Molekül Kristallalkohol enthalten, so fällt, wie die Tabelle zeigt, die Unstimmigkeit weg. Eine solche Annahme ist nun durchaus plausibel, denn wie erwähnt, kristallisieren die beiden Verbindungen bei Verwendung eines Alkoholüberschusses besser als bei Vermeidung eines solchen (S. 441), schliesslich kommen bei der Herstellung ganz ohne Alkohol die niedrigeren Koordinationszahlen zustande. Offenbar ist der Kristallalkohol mit zum „Zentrum" zu rechnen. Wir dürfen also wohl die unter n_{korr} angegebenen Zahlen für das folgende zugrunde legen.

Die Anzahl der Desoxycholsäuremoleküle pro Elementarkörper.

Ein Molekülkomplex enthält K Moleküle Desoxycholsäure. Im Elementarkörper sind n_{korr} solche Komplexe vorhanden, daher $K \cdot n_{korr}$ Moleküle Desoxycholsäure. Wie die Tabelle zeigt, ist dieses Produkt für alle Verbindungen gleich 4.

Diskussion der Ergebnisse.

Die Übereinstimmung der Röntgenbilder sämtlicher Substanzen.

Die Desoxycholsäuremoleküle machen etwa 91 bis 95% der Gesamtmasse aus. Die Gleichheit der Translationsperioden, Auslöschungen und Intensitätsverhältnisse in erster Näherung führt notwendig zur Annahme, dass diese Moleküle in ihrer Gesamtheit in allen Fällen das gleiche „Grundgitter" bilden. Damit ist auch schon eine ausreichende Erklärung für die Übereinstimmung gegeben, denn die zu erwartenden kleinen Unterschiede der Intensitätsverhältnisse, bedingt durch die etwas variierenden Fettsäuremengen pro Elementarkörper, entgehen jedenfalls bei einer visuellen Schätzung.

Die Diskrepanz zwischen chemischem Molekül und röntgenographischem Elementarkörper.

Sofern das chemische Molekül nicht unendlich gross ist, d. h. sich nicht nach ein, zwei oder drei Dimensionen durch den ganzen Kristall hindurch erstreckt, muss nach den Grundvorstellungen über den Kristallbau der Quotient aus dem Gewicht des Elementarkörpers (M_{max}) und dem Gewicht des chemischen Moleküls (M_{min}) eine ganze Zahl sein. Reicht aber das in einer anderen Phase bestimmte Molekül über den Elementarkörper hinaus, oder ist der Quotient nicht ganzzahlig, so muss ein Zerfall des Moleküls im Kristall angenommen werden, derart, dass für die Bruchstücke nun die Grundbedingung erfüllt ist. Bei Stearin-Choleinsäure z. B. müssten wir wegen $n_{korr} = 0{\cdot}5$ einen Zerfall in zwei Teile annehmen. Jeder Elementarkörper enthielte dann vier Moleküle Desoxycholsäure und ein halbes Molekül Stearinsäure. Aus chemischen Gründen ist aber ein derartiger Zerfall der Fettsäure völlig unmöglich. Wir müssen daher schliessen, dass der wahre Elementarkörper zumindest doppelt so gross ist wie der röntgenographisch festgestellte: bei wenigstens einer Translationsperiode gab das Röntgenbild einen zu kleinen Wert.

Analoges gilt bei einigen anderen der untersuchten Verbindungen. In der Tabelle sind die ganzzahligen Faktoren F aufgeführt, mit welchen die röntgenographischen Elementarkörper zu multiplizieren sind, um den kleinstmöglichen wahren Elementarkörper zu erhalten. Sie ergeben sich einfach aus der Forderung

$$F \cdot M_{max} = k \cdot M_{min},$$

so dass k eine ganze Zahl oder 1 ist.

Offenbar müssen also zwischen den beobachteten Schichtlinien sehr schwache „Zwischenschichtlinien" vorhanden sein, die trotz hoher Expositionszeit der Beobachtung entgingen. Ihre geringe Intensität erklärt sich zwanglos damit, dass die Abweichungen der wahren Periodizität von der röntgenographisch festgestellten eben nur sehr klein zu sein brauchen[1]). Der Elementarkörper enthält stets 4 Moleküle Desoxycholsäure, also können über 90 % der Gesamtmasse bereits in einer Anordnung vorliegen, welche exakt den röntgenographisch festgestellten Perioden entspricht und auch für die Fettsäuremoleküle sind Anordnungen denkbar, bei welchen sich die Abweichungen von den gefundenen Periodizitäten nur auf einige Atome erstrecken. Man versteht also, dass die „Störungen" relativ sehr klein und entsprechend die „Zwischenschichtlinien" ausserordentlich schwach sein können.

Die geradlinige Aneinanderreihung der Fettsäuremoleküle.

Nach den eingangs skizzierten Vorstellungen würden die Gitterpunkte Komplexe aus einem Molekül Fettsäure und den symmetrisch um dieses gruppierten Desoxycholsäuremolekülen darstellen. Wegen der verschiedenen Zusammensetzung der Komplexe in Abhängigkeit von der Länge der Fettsäurekette — sie enthalten zwischen 2 und 8 Molekülen Desoxycholsäure — ist zu erwarten, dass sich die Kristallstruktur zumindest mit der Koordinationszahl ändert. Im Widerspruch zu dieser Erwartung bilden die Desoxycholsäuremoleküle stets das gleiche „Grundgitter".

Den Schlüssel für ein Verständnis gibt uns die langgestreckte Gestalt der Fettsäurekette. Wir dürfen keine kugelförmige Umhüllung des „Koordinationszentrums", sondern müssen eine zylinderische Umhüllung der „Koordinationslinie" annehmen. Im Grundgitter muss also ein langgestreckter Raum — „Kanal" — für den Einbau der Desoxycholsäuremoleküle „reserviert" sein und wegen der Identität der Grundgitter wird man annehmen müssen, dass es in allen Fällen der gleiche Raum ist.

[1]) Bekanntlich findet das Auftreten von Schichtlinien geringer Intensität immer statt, wenn in der betreffenden Translationsperiode „Pseudounterteilungen" vorliegen, eine echte Unterteilung — also der Zerfall in zwei oder mehrere kleine Translationsperioden — nur durch eine kleine Störung in der Massenverteilung verhindert wird. Bei genäherter Zweiteilung ist die 2., 4., 6. . . . Schichtlinie intensiv, die 1., 3., 5. . . . dagegen sehr schwach. Bei der Dreiteilung ist entsprechend jede 3. Schichtlinie intensiv usw.

Wie kann nun dieser Platz beschaffen sein, welcher einmal z. B. von 3 Moleküle Palmitinsäure eingenommen wird, in den anderen Fällen zur Unterbringung von bzw. 4 Molekülen Laurinsäure, 6 Molekülen Caprylsäure oder 8 Molekülen Propionsäure dient? Man findet keine andere damit im Einklang stehende Vorstellung, als die geradlinige Aneinanderreihung der Fettsäuremoleküle. Wir nehmen also an, dass in dem von Desoxycholsäuremolekülen gebildeten Gitter durchgehende „Kanäle" vorhanden sind, in welchen die Fettsäuremoleküle hintereinander sitzen. Es lässt sich auch zeigen, dass für diesen Fall die Abweichung zweier benachbarter Pseudoelementarkörper von der translatorischen Identität weitaus am kleinsten ist. Bei jeder anderen Gruppierung würden so grosse „Störungen" auftreten, dass die Intensität der Zwischenschichtlinien doch schon Prozente von jener der anderen Schichtlinien betragen müsste. Versuche zur Auffindung der Zwischenschichtlinien — Aufnahmen bei abnorm hohen Belichtungszeiten, unter möglichst weitgehender Vermeidung der Streustrahlung — könnten diese Frage endgültig klären und gleichzeitig über die Richtung vollständig sicheren Aufschluss geben, in welcher die Fettsäureketten verlaufen.

Das Molverhältnis.

Die Vorstellung, dass für das Molverhältnis ausschliesslich die Raumerfüllung massgebend ist, mit anderen Worten, dass in dem Kanal so viele Fettsäuremoleküle sitzen, als eben hintereinander Platz haben, kann nicht zutreffen. Es müsste sich dann nämlich das Molverhältnis von Fettsäure zu Fettsäure ändern und wäre im allgemeinen unganzzahlig. Die sorgfältigen Messungen von Wieland, Sorge, Rheinboldt, Sobotka und Mitarbeitern zeigen dagegen sehr klar, dass stets ganzzahlige Molverhältnisse vorliegen, die meist bei mehreren Säuren konstant bleiben und sich sprunghaft ändern.

Die angedeutete „Kanalenvorstellung" lässt aber auch leicht das Zustandekommen eines ganzzahligen Molverhältnisses verstehen. Die periodisch sich wiederholenden Anordnungen der Desoxycholsäuremoleküle längs des Kanals erzeugen ein sich ebenfalls periodisch änderndes Kraftfeld im Kanal, also in bestimmten Abständen wiederkehrende Punkte hoher Feldstärke. Nimmt man jetzt z. B. eine Bevorzugung gewisser Gruppen in der Fettsäure an, etwa der Endgruppe, so versteht man sofort die Einstellung eines ganzzahligen Molverhältnisses: Eine Kette wird nicht dort beginnen können, wo

die vorige aufhört, sondern erst bei der nächsten Stelle hoher Feldstärke. Auch die Forderung, dass die Fettsäurekette sich in symmetrische Lage relativ zu diesen Punkten hoher Feldstärke einstellen soll, führt auf ein ganzzahliges Molverhältnis.

Wie hier nur kurz angedeutet sei, gelang es unter diesen Voraussetzungen, ein im Einklang mit den Gitterdimensionen stehendes Modell für die Verbindungen von Propion- bis Stearinsäure aufzustellen. Zwischen den Kettenenden sind im allgemeinen Zwischenräume vorhanden; mit steigender Kettenlänge werden sie kleiner und bevor „Überlappung" der hintereinander liegenden Fettsäuremoleküle beginnt, erfolgt der Sprung zur nächst höheren Koordinationszahl, d. h. die Strecke, welche einer Fettsäurekette nun zur Verfügung steht, ist um den Abstand zweier Punkte hoher Feldstärke länger geworden.

Die wirksamen Gruppen.

Versucht man die Verbindungsbildung so zu erklären, dass jede verbindungsfähige Gruppe der Fettsäure durch ein Molekül Desoxycholsäure — oder eine ganze Zahl von solchen — abgesättigt wird, so ergibt sich sofort ein Zusammenhang zwischen der Anzahl der wirksamen Gruppen in der Fettsäure und der Koordinationszahl. Es gelingt aber nicht in plausibler Weise einen solchen aufzufinden, wie schon WIELAND und SORGE feststellten. Es wird also nicht jede verbindungsfähige Gruppe im Fettsäuremolekül einzeln abgesättigt.

Aus der mangelnden Verbindungsfähigkeit der Ameisensäure wurde die Notwendigkeit von Methyl- oder Methylengruppen für das Zustandekommen der Verbindung gefolgert. Da wir auch von der Trichloressigsäure eine Verbindung erhalten haben, kommen wir zur Erweiterung, dass auch vollständig substituierte Methylgruppen verbindungsbildend sind.

Wie aus den Pulveraufnahmen hervorgeht, bildet die aus der homologen Reihe fallende β-Chlorpropionsäure das gleiche Gitter, dagegen weist die in die Reihe gehörige Essigsäure eine unterschiedliche Struktur auf (ebenso wie Trichloressigsäure). Es wäre zu gewagt, aus diesen wenigen Beobachtungen Schlüsse zu ziehen. Immerhin darf das Ergebnis wie folgt zusammengefasst werden: Sämtliche untersuchten Verbindungen mit Methylengruppen bilden, unbeschadet eines Halogengehaltes, das gleiche Gitter; die Verbindungen mit einer Methylgruppe oder substituierten Methylgruppe allein kristallisieren dagegen anders.

Schlussbemerkung.

Man darf aus der etwas zuweitgehenden Vorstellung in der einen Richtung — Zentrum, um welches sich einige Moleküle Desoxycholsäure symmetrisch gruppieren — nicht in ein Extrem in einer anderen Richtung verfallen, nämlich annehmen, dass das tragende Grundgitter aus Desoxycholsäuremoleküle das Primäre sei und die Fettsäuremoleküle in fest vorgegebene freie Räume eingebaut werden; etwa wie vagabundierende Gitterbestandteile, die vorhanden sein können, aber nicht vorhanden zu sein brauchen und auf die Kristallstruktur keinerlei Einfluss ausüben. Das wesentliche Moment beim Zustandekommen dieser Verbindungen ist nach wie vor die Wechselwirkung. Man ersieht dies schon daraus, dass einerseits Desoxycholsäure allein nicht zu kristallisieren vermag und andererseits je nach der Natur der Verbindungspartner verschiedene Gitter bildet.

Es sollte einerseits gezeigt werden, dass gewisse, nach den rein chemischen Erfahrungen naheliegende Modellvorstellungen nicht zutreffen können, andererseits dennoch plausible Möglichkeiten einer Interpretation bestehen. Sie wurden im Moment deshalb nicht mit den Ergebnissen der Raumgruppendiskussion verknüpft und weiter verfolgt, weil die Intensitätsfrage der Zwischenschichtlinien noch ungeklärt ist und ferner praktisch kein röntgenographisches Material über die Verbindungen von Stearinsäure aufwärts vorliegt. Gerade die Untersuchung dieser Verbindungen ist aber zur Prüfung der angedeuteten „Kanalvorstellung" unerlässlich.

Zusammenfassung.

1. An einer Reihe von Paraffin-Monocarbon-Choleinsäuren wurden Elementarkörperbestimmungen durchgeführt.

2. Die bei zwei Substanzen auftretende Abweichung des „*n*"-Wertes von einem rationalen Bruch wird durch Annahme von Kristallalkohol beseitigt.

3. Dass sämtliche Substanzen mit Ausnahme der Essigsäure- und Trichloressigsäureverbindung trotz ihrer verschiedenen Zusammensetzung praktisch identische Röntgendiagramme ergeben, wird durch die Annahme des stets gleichen „Grundgitters" der Desoxycholsäuremoleküle erklärt.

4. Der Quotient aus den Gewichten des Elementarkörpers und des chemischen Moleküls ist nicht immer ganzzahlig. Zur Erklärung dieses Widerspruches mit den kristallographischen Grundvorstellungen

wird angenommen, dass der wahre Elementarkörper grösser ist als der röntgenographisch festgestellte und „Zwischenschichtlinien" der Beobachtung entgangen sind. Ihre offenbar sehr geringe Intensität erklärt sich damit, dass die, schon über 90 % der Gesamtmasse betragenden Desoxycholsäuremoleküle, entsprechend den festgestellten Translationsperioden angeordnet sind und die „Störung" nur von den Fettsäureketten verursacht wird.

5. Aus der stets gleichen Anordnung der Desoxycholsäuremoleküle bei variierender Koordinationszahl wird geschlossen, dass die naheliegende Vorstellung einer Gruppierung um die als Koordinationszentrum fungierende Fettsäure in dieser einfachen Form nicht bestehen kann.

6. Es wird angenommen, dass die Fettsäuremoleküle hintereinander angeordnet sind, also in Kanälen sitzen, welche sich durch das Grundgitter hindurch erstrecken. Nur bei dieser Vorstellung ist die zu erwartende Intensität der Zwischenschichtlinien genügend klein. Das Zustandekommen des ganzzahligen Molverhältnisses kann auch bei diesem Modell verstanden werden.

7. Verbindungen mit halogensubstituierten Fettsäuren werden im Hinblick auf die wirksamen Gruppen in der Fettsäure kurz diskutiert.

Herrn Prof. R. O. Herzog, von dem seinerzeit die Anregung zur röntgenographischen Untersuchung dieser Substanzgruppe ausgegangen ist und der den Fortgang der Arbeit durch Rat und Tat unentwegt gefördert hat, sprechen wir unseren grössten Dank aus.

Die durch belichtetes Chlor sensibilisierte Phosgenbildung aus Chloroform und Sauerstoff.

Von

H.-J. Schumacher und **K. Wolff.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 12. 7. 34.)

Es wird die Kinetik der Phosgenbildung im System Chloroform, Sauerstoff, Chlor und Licht untersucht. Die Reaktion folgt der Gleichung:

$$+\frac{d[COCl_2]}{dt} = k[I_{abs}] \cdot [CHCl_3]^{1/2}.$$

Die Versuchsergebnisse werden diskutiert.

Einleitung.

In einer früheren Arbeit[1]) war die Bildung von Tetrachlorkohlenstoff aus Chloroform und Chlor im Licht einer eingehenden Untersuchung unterzogen worden. Hierbei wurde gefunden, dass die Reaktion nach folgendem Schema verläuft:

$$\begin{aligned}
&1.\ Cl_2 + E_{435} &&= 2\,Cl\\
&2.\ Cl + CHCl_3 &&= CCl_3 + HCl\\
&3.\ CCl_3 + Cl_2 &&= CCl_4 + Cl\\
&4.\ CCl_3 + CCl_3 + Cl_2 &&= 2\,CCl_4.
\end{aligned}$$

Die Durchrechnung dieser Reaktionsfolge führt zu dem experimentell gefundenen Geschwindigkeitsgesetz:

$$+\frac{d[CCl_4]}{dt} = k_3 \sqrt{\frac{[Cl_2][I_{abs}]}{k_4}} + 2\,I_{abs}.$$

Da unter den damaligen Versuchsbedingungen — $T \sim 340°$ abs., $I_0 \sim 10^{15}\,h\nu$/sec und Drucken in der Grössenordnung von 100 mm Quecksilber — die Quantenausbeute etwa 250 Mol/E beträgt, so vereinfacht sich die Gleichung auf den Ausdruck:

$$\frac{d[CCl_4]}{dt} = k[Cl_2]^{1/2} \cdot [I_{abs}]^{1/2}.$$

Die Geschwindigkeitskonstanten bzw. die Aktivierungswärmen der Teilreaktionen waren berechnet worden. Ferner wurde festgestellt,

[1]) Schumacher, H.-J. und Wolff, K., Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 161. Im folgenden als I zitiert.

dass Sauerstoff die Bildung von Tetrachlorkohlenstoff unterdrückt, während gleichzeitig Phosgenbildung einsetzt. Die folgende Arbeit befasst sich mit der Untersuchung dieser letzteren Reaktion.

Die Apparatur.

Es war bereits durch Vorversuche festgestellt worden, dass die Phosgenbildung eine wirkliche sensibilisierte Reaktion ist. D. h., das Licht wird zwar vom Chlor absorbiert, dieses wird aber in den darauffolgenden Reaktionen nicht verbraucht. Die Chlorkonzentration[1]) bleibt also während des ganzen Versuches konstant. (Die CCl_4-Bildung ist bei Gegenwart von Sauerstoff zu vernachlässigen.) Dies hat zur Folge, dass man sich einer sehr einfachen Messmethode bedienen kann, um den Reaktionsablauf zu verfolgen. Die Phosgenbildung, die nach folgender Bruttogleichung verläuft:

$$2\,CHCl_3 + O_2 = 2\,COCl_2 + 2\,HCl$$

findet unter Änderung der Molzahl statt. Die doppelte Druckzunahme gibt die gebildete Phosgenmenge an. Der jeweilige Stand der Reaktion lässt sich also durch einfache Druckmessungen feststellen.

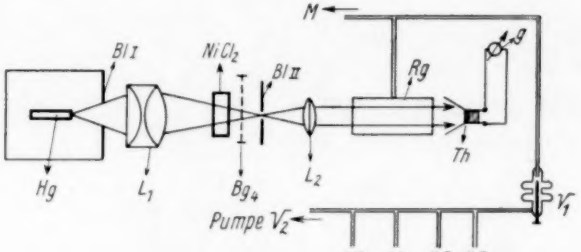


Fig. 1.

Die verwendete Apparatur wird durch Fig. 1 im Schema wiedergegeben. Als Reaktionsgefäss *RG* diente ein zylindrisches Quarzgefäss von etwa 20 cm Länge und 4·9 cm Durchmesser (Inhalt 360 cm³), kapillare Leitungen führten von hier zum Quarzspiralmanometer *M*, das als Nullinstrument diente, und zum Glasventil V_1. Da die zu untersuchende Reaktion als Kettenreaktion sicher gegen Verunreinigungen empfindlich ist, wurden in der Apparatur, soweit die Reaktionsteilnehmer hiermit in Berührung kamen, an Stelle von Fetthähnen Glasventile (V_1—V_6) verwendet. Von V_1 führte ein System von Leitungen zu den Vorratsgefässen der einzelnen Gase (V_3—V_6), zur Pumpe (V_2) und den Absorbern.

[1]) Möglicherweise wird für je 260 gebildete $COCl_2$-Moleküle 1 Cl_2 verbraucht (siehe Reaktion 2 auf S. 453). Es ist aber auch möglich, dass das Cl_2 beim Kettenabbruch zurückgebildet wird. Wegen der grossen Quantenausbeute lässt sich dies schlecht entscheiden.

Als Lichtquelle diente eine Quarzquecksilberlampe von Heräus (Hanau), die in end-on-Stellung brannte (3 A, 150 Volt). Durch ein System von Linsen (L), Blenden (Bl) und Filtern[1]) ($NiCl_2$-Lösung und BG_4-Scheibe) wurde ein weitgehend homogenes, paralleles Lichtbündel der Wellenlänge 4358 Å erhalten. Die Energie konnte mit einer Mollschen Flächenthermosäule (Th) und Galvanometeranordnung gemessen werden. Geeicht wurde mit einer Kohlefadenlampe des Bureau of Standards, Washington D. C.

Das Reaktionsgefäss befand sich in einem Wasserthermostaten, der vorne und hinten Fenster von Uviolglas besass. Die Versuchstemperatur betrug 50° bis 75° C. Sie wurde durch elektrische Regulierung auf $\pm {}^1/_{10}°$ konstant gehalten.

Darstellung der Gase. Chlor, Chloroform und Salzsäure wurden in der gleichen Weise, wie in Arbeit I angegeben, dargestellt. Der Sauerstoff wurde durch Elektrolyse von KOH-Lösung gewonnen, durch Überleiten über geheizten Palladiumasbest von Wasserstoff befreit, über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyl getrocknet und durch ein Schottsches Staubfilter von etwaig vorhandenen Staub- oder Flüssigkeitsteilchen befreit.

Das Phosgen war reinstes Produkt von Kahlbaum, das noch einer mehrmaligen fraktionierten Destillation unterworfen wurde.

Die Versuche.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass, nachdem die Lampe eingebrannt und der Thermostat auf Versuchstemperatur gebracht war, in das evakuierte Gefäss zunächst Chloroform, dann Chlor und die übrigen Gase eingelassen wurden. Das Chloroform wurde deshalb zuerst eingeführt, weil es den niedrigsten Dampfdruck hat. Zwecks Mischung der Gase wurde 10 bis 20 Minuten gewartet und dann belichtet. Die Druckablesungen wurden stets im Dunkeln ausgeführt. Die Lichtenergie wurde nur bei einigen Versuchen gemessen. Zur Berechnung der Lichtabsorption durch Chlor dienten der Arbeit I entnommene Daten. Dies war statthaft, da die Filter und das Reaktionsgefäss in beiden Untersuchungen die gleichen waren.

Die Versuche zeigten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch folgende Gleichung dargestellt werden kann:

$$-\frac{d[CHCl_3]}{dt} = +\frac{d[COCl_2]}{dt} = k[I_{abs}][CHCl_3]^{1/2}. \qquad \text{(I)}$$

Da für jeden einzelnen Versuch die Chlorkonzentration erhalten bleibt, lässt sich die Geschwindigkeit eines jeden Versuches durch das einfache Gesetz:

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = k'[CHCl_3]^{1/2} \qquad \text{(II)}$$

wiedergeben.

[1]) Arbeit I, loc. cit.

Wenn dies Gesetz genau gilt, so muss am Ende der Reaktion die doppelte Druckzunahme der verbrauchten Chloroform- bzw. der halben benötigten Sauerstoffmenge entsprechen. Tatsächlich war die Druckzunahme stets 3 bis 4% grösser als man hiernach erwarten sollte. Es wird dies offenbar durch eine in geringem Masse statthabende Kohlensäurebildung bedingt. Bei der Berechnung der Konstanten ist diese Nebenreaktion berücksichtigt worden unter der Annahme, dass sie während der ganzen Reaktion den gleichen Prozentsatz der Phosgenbildung ausmacht.

Bei den folgenden Versuchen bedeutet T die Temperatur in °C, P, $CHCl_3$, Cl_2, O_2 usw. den Gesamt- bzw. den Partialdruck der einzelnen Gase in Millimeter Quecksilber bei Versuchstemperatur. t ist die Zeit in Minuten, k_p ist die nach der integrierten Form von Gleichung II von Punkt zu Punkt berechnete Konstante:

$$k_p = 2\,\frac{(a-2x_1)^{1/2} - (a-2x_2)^{1/2}}{t_2 - t_1}.$$

Hierbei sind $(a-2x_1)$ und $(a-2x_2)$ die Chloroformkonzentrationen zur Zeit t_1 und t_2 (die Zeit ist in Minuten angegeben). (x_1 und x_2 sind die jeweiligen Druckzunahmen in Millimeter Quecksilber bei Versuchstemperatur.) $k_{p\,\text{Mittel}}$ ist der Mittelwert der k_p für jeden Versuch. $k' = k_p/\text{Absorption}$; wobei die Absorption in Prozenten von I_0 angegeben ist. In k' ist also noch die Lichtintensität enthalten. Dies hat zur Folge, dass die k'-Werte für verschiedene Versuchsserien, bei denen die Lampe unter etwas anderen Bedingungen brannte, verschiedene Grösse haben.

Der Einfluss des Chloroforms, des Sauerstoffs und des Gesamtdruckes.

In den einzelnen Versuchen wurde der Chloroformdruck von 160 (das ist der Dampfdruck von $CHCl_3$ bei Zimmertemperatur) bis herab zu wenigen Millimetern variiert (Versuch 11 und alle folgenden). Die k_p der einzelnen Versuche sind stets konstant.

Nr. 11. $T = 65{\cdot}2°$ C.

$CHCl_3 = 151{\cdot}0$ mm; $Cl_2 = 138{\cdot}9$ mm; $O_2 = 95{\cdot}5$ mm; $P = 385{\cdot}4$ mm.

$\Sigma\,\Delta t$	$CHCl_3$	$k_p \cdot 10$	$\Sigma\,\Delta t$	$CHCl_3$	$k_p \cdot 10$
0	151·0	—	38	84·6	1·8
5	142·0	1·5	44	76·1	1·5
10	132·9	1·6	51	66·8	1·6
15	123·6	1·7	59	57·3	1·5
20	115·4	1·5	—	—	—
26	104·8	1·6	—	—	—
32	94·5	1·7			

$k_{p\,\text{Mittel}} = 1{\cdot}6 \cdot 10^{-1}$ $\quad k' = 4{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$.

Besonders interessant ist, dass der Sauerstoff ohne jeden Einfluss ist. Bis herab zu einem Sauerstoffdruck von höchstens $1^1/_2$ mm bleibt die Geschwindigkeit unbeeinflusst (Versuch 27, 28). Sinkt die Sauerstoffkonzentration noch weiter, so muss natürlich schliesslich auch die Geschwindigkeit abfallen.

Nr. 27. $T = 65{\cdot}2°$ C.

$CHCl_3 = 141{\cdot}9$ mm; $Cl_2 = 96{\cdot}8$ mm; $O_2 = 420{\cdot}3$ mm; $P = 659{\cdot}0$ mm.

$\Sigma \Delta t$	$CHCl_3$	$k_p \cdot 10$
0	141·9	—
7	132·8	1·1
14	125·0	1·0
21	114·4	1·4
28	105·1	1·3
35	96·7	1·2
42	88·9	1·1
49	80·9	1·2
—	—	—
—	—	—

$k_{p\,\text{Mittel}} = 1{\cdot}2 \cdot 10^{-1}$ $k' = 4{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$.

Nr. 28. $T = 65{\cdot}2°$ C.

$CHCl_3 = 139{\cdot}9$ mm; $Cl_2 = 97{\cdot}4$ mm; $O_2 = 30{\cdot}3$ mm; $P = 267{\cdot}6$ mm.

$\Sigma \Delta t$	$CHCl_3$	$k_p \cdot 10$
0	139·9	—
5	133·0	1·2
12	123·6	1·2
19	113·1	1·4
26	103·5	1·3
33	94·1	1·3
40	85·1	1·3
47	79·3	0·85
∞	79·3	

$k_{p\,\text{Mittel}} = 1{\cdot}3 \cdot 10^{-1}$ $k' = 4{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$.

Wie aus den Versuchen hervorgeht, geht der Gesamtdruck ebenfalls nicht in die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit ein.

Der Einfluss des Chlors und der Lichtintensität.

Der Chlordruck wurde im Verhältnis 5 : 1 (170—30 mm Cl_2) und I_0 im Verhältnis 3 : 1 geändert. Im letzteren Falle wurde ein feines Drahtnetz, dessen lichtabschwächende Wirkung mit einer Thermosäule gemessen war, in den Strahlengang gebracht (Versuch 24, 26; 6, 8; 9, 10).

Nr. 26. $T = 65{\cdot}2°$ C.

$CHCl_3 = 133{\cdot}3$ mm; $Cl_2 = 31{\cdot}2$ mm; $O_2 = 90{\cdot}3$ mm; $P = 254{\cdot}8$ mm.

$\Sigma \Delta t$	$CHCl_3$	$k_p \cdot 10$
0	133·3	—
12	126·8	0·58
27	116·2	
42	108·0	0·52
57	99·8	0·56
72	91·3	0·58
87	83·7	0·54
102	76·7	0·54
—	—	—
—	—	—

$k_{p\,\text{Mittel}} = 0{\cdot}55 \cdot 10^{-2}$ $k' = 5{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$.

Nr. 24. $T = 65{\cdot}2°$ C.

$CHCl_3 = 137{\cdot}9$ mm; $Cl_2 = 97{\cdot}3$ mm; $O_2 = 97{\cdot}3$ mm; $P = 332{\cdot}5$ mm.

$\Sigma\, \Delta t$	$CHCl_3$	$k_p \cdot 10$
0	137·9	—
10	124·7	1·1
15	117·5	1·4
21	109·5	1·2
27	101·0	1·3
33	92·3	1·5
39	84·3	1·4
45	77·4	1·4
51	70·2	1·3
58	62·4	1·3
65	55·9	1·3
75	46·6	1·3
$96^1/_2$	29·9	1·3
$117^1/_2$	18·5	1·1
$185^1/_2$	0	1·3
∞	0	—

$k_{p\,\text{Mittel}} = 1{\cdot}3_2 \cdot 10^{-1}$ $\quad k' = 4{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$.

$I_0' = I_0/3$.

Nr. 9. $T = 65{\cdot}2°$ C.

$CHCl_3 = 55{\cdot}1$ mm; $Cl_2 = 151{\cdot}0$ mm; $O_2 = 61{\cdot}1$ mm; $P = 267{\cdot}2$ mm.

$\Sigma\, \Delta t$	$CHCl_3$	$k_p \cdot 10$
0	55·1	—
10	48·3	1·0
22	39·6	1·1
34	31·4	1·2
49	21·1	1·4
64	12·7	1·3
$79^1/_2$	6·1	1·4

$k_{p\,\text{Mittel}} = 1{\cdot}2 \cdot 10^{-1}$ $\quad k' = 8{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$.

Nr. 6. $T = 65{\cdot}2°$ C.

$CHCl_3 = 53{\cdot}6$ mm; $Cl_2 = 48{\cdot}7$ mm; $O_2 = 49{\cdot}3$ mm; $P = 151{\cdot}6$ mm.

$\Sigma\, \Delta t$	$CHCl_3$	$k_p \cdot 10$
0	53·6	—
10	44·9	1·2
20	36·5	1·3
32	28·9	$1{\cdot}0_5$
47	20·4	1·2

$k_{p\,\text{Mittel}} = 1{\cdot}2 \cdot 10^{-1}$ $\quad k' = 7{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$.

Nr. 8. $T = 65{\cdot}2°$ C.

$CHCl_3 = 56{\cdot}2$ mm; $Cl_2 = 161{\cdot}6$ mm; $O_2 = 61{\cdot}3$ mm; $P = 279{\cdot}1$ mm.

$\Sigma\, \Delta t$	$CHCl_3$	$k_p \cdot 10$
0	56·2	—
5	46·2	2·8
10	35·6	3·0
15	26·2	3·4
20	18·0	3·5
26	11·0	3·1
∞	0	—

$k_{p\,\text{Mittel}} = 3{\cdot}15 \cdot 10^{-1}$ $\quad k' = 7{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$.

Nr. 10. $T = 65{\cdot}2°$ C.

$CHCl_3 = 53{\cdot}8$ mm; $Cl_2 = 50{\cdot}3$ mm; $O_2 = 50{\cdot}7$ mm; $P = 154{\cdot}8$ mm.

$\Sigma\, \Delta t$	$CHCl_3$	$k_p \cdot 10$
0	53·8	—
10	43·7	1·25
20	35·2	1·35
30	27·2	1·55
45	18·6	1·20

$k_{p\,\text{Mittel}} = 1{\cdot}35 \cdot 10^{-1}$ $\quad k' = 8{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$.

Die Versuche ergeben eindeutig, dass die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der ersten Potenz des absorbierten Lichtes verläuft.

Der Einfluss von Salzsäure und Phosgen.

Es war noch zu untersuchen, welchen Einfluss die Reaktionsprodukte HCl und $COCl_2$ auf die Phosgenbildung ausübten. Zu dem Zwecke wurden grössere Mengen von Salzsäure bzw. Phosgen dem Reaktionsgemisch zugesetzt. Die Versuche (19, 21, 24, 25) zeigen übereinstimmend, dass die Reaktion durch Zusatzgase unbeeinflusst bleibt.

Nr. 19. $T = 65{\cdot}1°$ C.

$CHCl_3 = 52{\cdot}5$ mm; $Cl_2 = 103$ mm; $O_2 = 91{\cdot}3$ mm; $P = 246{\cdot}8$ mm.

$\Sigma \Delta t$	$CHCl_3$	$k'_p \cdot 10$
0	52·5	—
5	44·0	2·4
10	36·3	2·4
15	29·0	2·6
20	22·1	2·7
26	16·2	2·7

$k'_{p\,\text{Mittel}} = 2{\cdot}55 \cdot 10^{-1}$ $k = 8{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$.

Nr. 21. $T = 65{\cdot}0°$ C.

$CHCl_3 = 52{\cdot}2$ mm; $Cl_2 = 97{\cdot}2$ mm; $O_2 = 76{\cdot}8$ mm; $HCl = 195{\cdot}7$ mm; $P = 421{\cdot}9$ mm.

$\Sigma \Delta t$	$CHCl_3$	$k'_p \cdot 10$
0	52·2	—
5	44·9	2·25
10	36·9	$2{\cdot}4_5$
15	29·8	$2{\cdot}5_0$
21	22·7	$2{\cdot}3_0$
28	15·2	$2{\cdot}5_0$

$k'_{p\,\text{Mittel}} = 2{\cdot}40 \cdot 10^{-1}$ $k = 8{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$.

Nr. 25. $T = 65{\cdot}0°$ C.

$CHCl_3 = 137{\cdot}9$ mm; $Cl_2 = 98{\cdot}6$ mm; $O_2 = 98{\cdot}0$ mm; $COCl_2 = 191{\cdot}9$ mm; $P = 526{\cdot}4$ mm.

$\Sigma \Delta t$	$CHCl_3$	$k'_p \cdot 10$
0	137·9	—
6	130·4	$1{\cdot}0_5$
11	123·3	1·3
16	115·9	1·3
22	107·7	1·3
28	99·5	1·3
34	92·3	1·3
40	85·8	1·3
46	78·9	1·3

$k'_{p\,\text{Mittel}} = 1{\cdot}3 \cdot 10^{-1}$ $k = 4{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$.

Versuch 25 ist mit Nr. 24 (S. 458) zu vergleichen.

Der Temperaturkoeffizient und die Quantenausbeute.

Zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten wurde hintereinander eine Anzahl von Versuchen bei 55° und 75° C ausgeführt. Als Mittelwert der Konstanten bei 75° C ergab sich für k ein Wert von $1{\cdot}18 \cdot 10^{-2}$ und als Mittelwert für die Konstanten der Versuche bei

Nr. 13. $T = 75{\cdot}0°$ C.

$CHCl_3 = 50{\cdot}7$ mm; $Cl_2 = 47{\cdot}1$ mm; $O_2 = 97{\cdot}8$ mm; $P = 195{\cdot}6$ mm.

$\Sigma \Delta t$	$CHCl_3$	$k'_p \cdot 10$
0	50·7	—
10	40·6	1·5
20	31·1	1·6
30	21·6	1·9
40	14·4	1·8
50	8·7	1·8

$k'_{p\,\text{Mittel}} = 1{\cdot}7 \cdot 10^{-1}$ $k = 11{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$.

Nr. 15. $T = 55{\cdot}3°$ C.

$CHCl_3 = 53{\cdot}4$ mm; $Cl_2 = 48{\cdot}8$ mm; $O_2 = 92{\cdot}8$ mm; $P = 195{\cdot}0$ mm.

$\Sigma \Delta t$	$CHCl_3$	$k'_p \cdot 10$
0	53·4	—
10	46·0	$1{\cdot}0_4$
22	36·7	$1{\cdot}2_4$
37	26·6	$1{\cdot}2_0$
52	18·8	$1{\cdot}1_0$
67	12·7	$1{\cdot}0_2$

$k'_{p\,\text{Mittel}} = 1{\cdot}12 \cdot 10^{-1}$ $k = 7{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$.

55° C ein solcher von $k = 7{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$. Dies entspricht einem Temperaturkoeffizienten[1]) für 10° von $1{\cdot}23 \pm 0{\cdot}05$, entsprechend einer Aktivierungswärme von $q = 4{\cdot}4 \pm 0{\cdot}8$ kcal.

Für die Quantenausbeute ergab sich bei einer Temperatur von 65° C und einem Chloroformdruck von etwa 100 mm Quecksilber ein Wert von 260 Mol/E ± 15 %.

Diskussion der Ergebnisse.

Zusammenfassend lässt sich über die Ergebnisse der Untersuchung folgendes sagen. Die Bildung von Tetrachlorkohlenstoff aus Chloroform und Chlor im Licht wird durch Sauerstoff stark gehemmt, gleichzeitig tritt Phosgenbildung ein. Sehr geringe Mengen von Sauerstoff, bereits Drucke in der Grössenordnung von 1 mm Quecksilber, genügen, um die eine Reaktion praktisch zu unterdrücken und die Geschwindigkeit der anderen auf dem normalen Wert zu erhalten. Die Phosgenbildung aus Chloroform und Sauerstoff ist eine Kettenreaktion; sie verläuft gemäss der Gleichung:

$$+\frac{d[COCl_2]}{dt} = k[CHCl_3]^{1/2}[I_{abs}].$$

Der Temperaturkoeffizient beträgt $1{\cdot}23 \pm 0{\cdot}05$, die Quantenausbeute bei 65° C und gewöhnlichen Drucken mehrere Hundert.

Es handelt sich nun darum, ein Reaktionsschema aufzustellen, das zu obiger Gleichung führt, d. h. also die Reaktionsfolge ausfindig zu machen, nach der die Phosgenbildung vonstatten geht. Es sei bereits hier bemerkt, dass dies leider noch nicht vollständig gelungen ist, doch lassen sich einige der Zwischenreaktionen angeben.

Zunächst haben wir primär die Bildung von Chloratomen, daran anschliessend entstehen durch Reaktion mit Chloroform CCl_3-Radikale[2]).

1. $Cl_2 + E_{436} = 2\,Cl.$
2. $Cl + CHCl_3 = CCl_3 + HCl.$

Da nun bei Gegenwart von Sauerstoff die Reaktion

$$CCl_3 + Cl_2 = CCl_4 + Cl,$$

die zur CCl_4-Bildung führt, praktisch nicht eintritt, was gleichbedeutend damit ist, dass die CCl_3-Konzentration stark herabgedrückt wird, haben wir als 3. Reaktion zwangsläufig:

3. $CCl_3 + O_2 = CCl_3O_2.$

[1]) In dieser Berechnung wurden die k_p in k_c umgerechnet. [2]) I loc. cit.

Dies Zwischenprodukt muss nun unter Phosgenbildung weiterreagieren und auch für den Kettenabbruch sorgen. Da die Geschwindigkeit vom Gesamtdruck nicht abhängt, kann die für den Kettenabbruch massgebende Reaktion keine Dreierstossreaktion sein und auch nicht durch Diffusion an die Wand bedingt sein.

Die Tatsache, dass die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig vom Sauerstoffdruck ist, bedeutet, dass praktisch jedes CCl_3-Radikal mit Sauerstoff reagiert. Da dies auch noch der Fall ist, wenn $p_{O_2}:p_{Cl_2}=1:100$, so muss Reaktion 3 mindestens 10^4mal so schnell verlaufen wie die entsprechende Reaktion mit Chlor. Dies stimmt auch mit der Rechnung bestens überein. In der Arbeit I wurde nämlich für diese Reaktion eine Aktivierungswärme von $q \sim 8$ kcal gefunden. Dies bedeutet, dass CCl_3 höchstens bei jedem 10^5. Stoss mit Cl_2 reagieren kann.

Zu welcher Teilreaktion der gefundene Temperaturkoeffizient gehört, lässt sich erst mit Sicherheit angeben, wenn das gesamte Schema bekannt ist. Möglicherweise ist er Reaktion 2 zuzuschreiben, die nach Arbeit I eine Aktivierungswärme von $q < 4$ kcal besitzt.

Interessant ist, dass die hier besprochene sensibilisierte Phosgenbildung grosse Ähnlichkeit mit der sensibilisierten Kohlensäurebildung aus Kohlenoxyd, Chlor und Sauerstoff aufweist. Die Kohlensäurebildung tritt dort in Konkurrenz zur Phosgenbildung, die durch Sauerstoff stark gehemmt wird. Das Geschwindigkeitsgesetz lautet[1]):

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = k[CO]^{1/2} \cdot [Cl_2]^x,$$

wobei sich x je nach den Versuchsbedingungen zwischen 0·5 und 1·0 bewegt.

Die Primärreaktion ist:

$$1.\ Cl_2 + E_{431} = 2\,Cl$$

und daran anschliessend

$$2.\ Cl + CO = COCl.$$

Wir haben also auch hier die Bildung eines Radikals mit dreiwertigem Kohlenstoff. Das Radikal $COCl$ kann mit Chlor unter Phosgenbildung weiter reagieren. Sauerstoff unterdrückt diese Reaktion weitgehend. Wir haben also statt dessen eine Reaktion 3.

$$3.\ COCl + O_2 = CO_3Cl,$$

die weiter für die Kohlensäurebildung verantwortlich ist.

[1]) Schumacher, H.-J., Z. physik. Chem. **129** (1927) 241. Schumacher, H.-J. und Stieger, G., Z. physik. Chem. (B) **13** (1931) 169.

Man sieht also, dass zwischen der sensibilisierten Phosgen- und der sensibilisierten Kohlensäurebildung weitgehende Analogie besteht. Verschieden scheint lediglich der Kettenabbruch zu sein, der die Chlorpotenz bedingt. Auch der Temperaturkoeffizient ist anders; er ist bei der CO_2-Bildung etwas kleiner als 1.

Für beide Reaktionen gibt es bisher noch kein Schema, das allen experimentellen Befunden gerecht wird.

Die sensibilisierte Phosgenbildung[1]) und auch die Reaktion zwischen Chloroform und Sauerstoff ohne Chlor im Licht wird weiter untersucht.

Zusammenfassung.

1. Die Bildung von Tetrachlorkohlenstoff aus Chloroform und Chlor im Licht wird durch Sauerstoff unterdrückt, gleichzeitig setzt eine sensibilisierte Phosgenbildung ein.

2. Die sensibilisierte Phosgenbildung aus Chloroform und Sauerstoff folgt dem Gesetz

$$+\frac{d[COCl_2]}{dt} = k[CHCl_3]^{1/2}[I_{abs}].$$

3. Der Temperaturkoeffizient der Reaktion beträgt $1{\cdot}23 \pm 0{\cdot}05$. Die Quantenausbeute bei 65° C und einem Druck von Chloroform von etwa 100 mm Quecksilber 260 Mol/E $\pm$ 15 %.

4. Die Ergebnisse, die grosse Analogien zu denen der sensibilisierten Kohlensäurebildung aus CO, O_2 und Cl_2 zeigen, werden diskutiert.

[1]) Von Chapman, A. T. (J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 818 ist die durch Chlor sensibilisierte Oxydation des Chloroforms in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff untersucht worden. Er findet ebenfalls, dass die CCl_4-Bildung durch O_2 praktisch unterdrückt wird, und dass die $COCl_2$-Bildung unabhängig von der Sauerstoffkonzentration verläuft. Andererseits scheinen jedoch zwischen der Reaktion im Gaszustand und in Lösung prinzipielle Unterschiede vorzuliegen; denn Chapman findet bei 40° C eine Quantenausbeute zwischen 1 und 2.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.
Juni 1934.

Über die intramolekularen Kräfte in Oktaedermolekeln, speziell im SF_6, auf Grund der Normalschwingungen.

Von

A. Eucken und F. Sauter.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 31. 7. 34.)

Die Berechnung der Normalschwingungen eines Oktaedermoleküls auf Grund des allgemeinsten, mit seiner Symmetrie verträglichen Kraftansatzes (Ziffer 2) legt es nahe, zu versuchen, aus den gemessenen Werten für die Normalschwingungen beim SF_6 Rückschlüsse auf die intramolekularen Kräfte zu ziehen (Ziffer 3 bis 6).

1. Obgleich bis vor kurzem das Versuchsmaterial über die Normalschwingungen von Oktaedermolekeln nur recht lückenhaft war (es lagen nur Messungen der RAMAN-Frequenzen vor), war von verschiedenen Autoren[1]) bereits der Versuch gemacht worden, die erhaltenen Ergebnisse zu Rückschlüssen auf die intramolekularen Kräfte der betreffenden Molekeln zu verwenden. Nachdem nun wenigstens in einem Falle, nämlich beim SF_6, sämtliche Normalschwingungen ermittelt werden konnten[2]), schien es lohnend, eine vollständige Lösung der Aufgabe in Angriff zu nehmen. Für die Beobachtung der intramolekularen Kräfte liegen die Verhältnisse gerade bei Oktaedermolekeln mit gleichen Aussenatomen wegen ihrer hohen Symmetrie verhältnismässig günstig, so dass hier auch ohne Zuhilfenahme des für das fragliche Problem überaus wichtigen Isotopieeffektes[3]) brauchbare Ergebnisse erwartet werden durften.

In der Regel ging man bei der Lösung der Aufgabe, aus den Normalschwingungen zu Aussagen über die intramolekularen Kräfte zu gelangen, in der Weise vor, dass man von bestimmten Annahmen über das Kräftesystem ausging (meistens beschränkte man sich auf ein Zentralkräftesystem oder ein mehr oder weniger spezielles sogenanntes Valenzkräftesystem), und zusah, ob und wieweit man auf diese Weise zu den richtigen Normalschwingungen gelangte. Um

[1]) REDLICH, O., KUBZ, T. und ROSENFELD, P., Z. physik. Chem. (B) **19** (1932) 231. YOST, DON M., STEFFENS, C. und GROSS, S. T., J. chem. Physics **2** (1934) 311. [2]) EUCKEN, A. und AHRENS, Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 297. [3]) Vgl. hierzu etwa BARTHOLOMÉ, E. und CLUSIUS, K., Z. Elektrochem. **40** (1934) 529.

uns nicht von vornherein durch Spezialannahmen festzulegen, ziehen wir es vor, zunächst mit dem allgemeinsten, nur durch die Symmetrie bedingten Kraftansatz zu operieren und die erhaltenen Ergebnisse dann erst nachträglich auf ihren physikalischen Inhalt hin zu diskutieren und vor allem zu prüfen, wieweit dieselben mit einem einfachen und anschaulicheren Kräftesystem vereinbar sind.

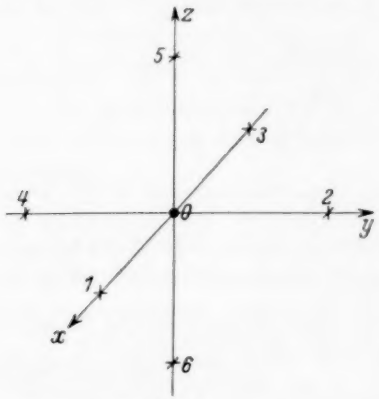


Fig. 1.

2. Die Symmetrie eines Oktaedermolekels mit gleichen Aussenatomen verlangt, dass für die Beschleunigung der einzelnen Atome folgende Ansätze gelten müssen, in welchen sich der Index 0 auf das Zentralatom, die Indices 1 bis 6 auf die sechs Aussenatome beziehen[1]), und die Grössen x, y, z die Verrückungen der einzelnen Atome aus der Ruhelage bedeuten. (Die räumliche Anordnung der Aussenatome, sowie die positiven Koordinatenrichtungen sind aus Fig. 1 zu entnehmen). Zunächst gilt für das Zentralatom:

$$\left.\begin{aligned} m_0\ddot{x}_0 &= -\alpha x_0 + A(x_1 - x_0 + x_3 - x_0) \\ &\quad + B(x_2 - x_0 + x_4 - x_0 + x_5 - x_0 + x_6 - x_0), \\ m_0\ddot{y}_0 &= -\alpha y_0 + A(y_2 - y_0 + y_4 - x_0) \\ &\quad + B(y_1 - y_0 + y_3 - y_0 + y_5 - y_0 + y_6 - y_0), \\ m_0\ddot{z}_0 &= -\alpha z_0 + A(z_5 - z_0 + z_6 - z_0) \\ &\quad + B(z_1 - z_0 + z_2 - z_0 + z_3 - z_0 + z_4 - z_0). \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Für die vom Zentrum weggerichteten (Radial-)Komponenten der Beschleunigung der einzelnen Aussenatome (z. B. für die x-Komponente des 1. Aussenatoms, die y-Komponente des 2. Aussenatoms usw.) folgt:

$$\left.\begin{aligned} m_1\ddot{x}_1 &= -\beta x_1 + C(x_0 - x_1) + D(x_3 - x_1) \\ &\quad + E(x_2 - x_1 + x_4 - x_1 + x_5 - x_1 + x_6 - x_1) + F(y_2 - y_4 + z_5 - z_6), \\ m_1\ddot{y}_2 &= -\beta y_2 + C(y_0 - y_2) + D(y_4 - y_2) \\ &\quad + E(y_1 - y_2 + y_3 - y_2 + y_5 - y_2 + y_6 - y_2) + F(x_1 - x_3 + z_5 - z_6), \\ &\quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

[1]) Für die Masse eines einzelnen Aussenatoms wird durchweg die Bezeichnung m_1 benutzt.

Für die Tangentialkomponenten ergeben sich in analoger Weise:

$$\left.\begin{aligned} m_1\ddot{y}_1 &= -\gamma y_1 + G(y_0 - y_1) + H(y_3 - y_1) + I(y_2 - y_1 + y_4 - y_1) \\ &\quad + J(y_5 - y_1 + y_6 - y_1) + K(x_2 - x_4), \\ m_1\ddot{z}_1 &= -\gamma z_1 + G(z_0 - z_1) + H(z_3 - z_1) + I(z_5 - z_1 + z_6 - z_1) \\ &\quad + J(z_2 - z_1 + z_4 - z_1) + K(x_5 - x_6), \\ &\cdots\cdots\cdots

$$\left.\begin{aligned}
m_1(2\pi\nu_1)^2 &= A + 2D + 4E - 4F && \text{(einfach)},\\
m_1(2\pi\nu_2)^2 &= A + 2D + 4E + 2F && \text{(zweifach)},\\
m_1(2\pi\nu_3)^2 &= -4K = 2B + 4E + 4H + 4J && \text{(dreifach)},\\
m_1(2\pi\nu_4)^2 &= -2K + 2J - 2H = B + 2E + 4J && \text{(dreifach)},\\
m_1(2\pi\nu_5)^2 \text{ bzw. } m_1(2\pi\nu_6)^2 &= \frac{1}{2m_0}\{[m_0(A+B+6E)+2m_1(A+2B)]\\
\mp\sqrt{[m_0(A+B+6E)+2m_1(A+2B)]^2 - 4m_0(m_0+6m_1)(AB+2AE+4BE)}\}&& \text{(je dreifach)}.
\end{aligned}\right\} \quad (7)$$

3. Zwar reichen die gemessenen sechs Normalschwingungen nicht aus, um die sieben Kraftkonstanten A, B, D, E, F, H und J völlig voraussetzungsfrei zu berechnen, trotzdem kann gezeigt werden, dass die Unsicherheit, die man durch eine passend gewählte Zusatzannahme erhält, im Vergleich zu dem Fehler, der durch die Ungenauigkeit der zu verwendenden ν-Werte bedingt ist, nur wenig ins Gewicht fällt. Die Ungenauigkeit rührt wohl nur zu einem geringen Teil von den Fehlern bei der experimentellen Bestimmung der ν-Werte her, sondern entsteht hauptsächlich dadurch, dass letztere sich auf endliche Amplituden beziehen, während die obigen Formeln nur für Frequenzen von unendlich kleiner Amplitude exakt gelten. Wären die Oberschwingungen der Grundfrequenzen bekannt, so liesse sich eine Extrapolation auf unendliche kleine Amplitude leicht durchführen; da letzteres aber beim SF_6 vorläufig nicht der Fall ist, bleibt nichts übrig, als entweder die fraglichen Anharmonizitätskorrektionen ganz fortzulassen oder sie aus dem Verhalten der im Ultrarotspektrum gemessenen Summationsschwingungen roh abzuschätzen. Man gelangt dann zu dem Ergebnis, dass die gemessenen Frequenzen von ν_1 und ν_6 relativ stark, die von ν_2 und ν_3 schwach zu erhöhen sind, während die gemessenen Werte für ν_4 und ν_5 etwas zu erniedrigen sind.

Im Hinblick auf diese Unsicherheit liegt es zunächst nahe, die in den beiden ersten Gleichungen auftretende (sicher nur wenig ins Gewicht fallende) Konstante D von vornherein gleich Null zu setzen, was namentlich dann gerechtfertigt erscheint, wenn man die (bei den Frequenzen ν_1 und ν_2 positive) Anharmonizitätskorrektion ganz fortlässt. Eine andere Möglichkeit einer Lösung ergibt sich dadurch, dass man zufällig für ein spezielleres weiter unten benutztes Kräftesystem, und zwar für ein Coulombsches Kräftesystem zu der einfachen Beziehung $D = -2H$ gelangt. Für den Fall des SF_6 sind in der ersten Spalte der folgenden Tabelle 1 die beobachteten Grundfrequenzen, in Spalte 2 die wegen der Anharmonizität korrigierten Frequenzen, in der dritten Spalte die sich nach den Gleichungen (7) ergebenden numerischen

Werte der Konstanten A bis K angegeben, wie sie sich aus den unkorrigierten Frequenzen mit $D=0$ berechnen, in der vierten schliesslich die Ergebnisse, die man aus den korrigierten Frequenzen mit $D=-2H$ erhält.

Tabelle 1.

Normalschwingungen und Kraftkonstanten des SF_6.

Normalschwingungen (cm^{-1})		Kraftkonstanten (Dyn/cm) $\cdot 10^{-5}$	
gemessen	korrigiert	mit unkorrigierten ν-Werten	mit korrigierten ν-Werten
775	790	$A=3{\cdot}60$	3·67
645	650	$B=1{\cdot}22$	1·37
525	530	$D=0$	0·19
363	358	$E=0{\cdot}43$	0·35
617	605	$F=-0{\cdot}34$	$-0{\cdot}37$
965	980	$H=-0{\cdot}12$	$-0{\cdot}095$
		$J=-0{\cdot}155$	$-0{\cdot}16$
		$K=-0{\cdot}765$	$-0{\cdot}78$

Trotz der noch bestehenden Unsicherheit der gewonnenen Zahlenwerte, die naturgemäss bei den einzelnen Konstanten recht verschieden gross ist, erscheint es nicht überflüssig, den Versuch zu machen, dieselben etwas eingehender zu diskutieren.

4. Falls man die intramolekularen Kraftwirkungen durch ein sogenanntes Zentralkräftesystem, also durch Kräfte darstellen könnte, welche allein von der gegenseitigen Entfernung der (als punktförmig gedachten) Atome abhängen, muss die potentielle Gesamtenergie durch den Ausdruck:

$$U=\Phi(r_{10})+\Phi(r_{20})+\cdots+\Psi(r_{12})+\Psi(r_{14})+\cdots+X(r_{13})+\cdots \quad (8)$$

darstellbar sein, wenn r_{10}, r_{20} usw. die (als variabel zu denkenden) Abstände der Atome 1 und 0, 2 und 0 usw. bedeuten. Für den Zusammenhang zwischen den obigen allgemeinen Kraftkonstanten A, B usw. mit den Funktionen Φ, Ψ und X ergeben sich dann die Beziehungen[1]):

[1]) Man zerlegte, soweit es erforderlich ist, die Kräfte in ihre Normal- und Tangentialkomponenten: erstere sind der ersten Ableitung der betreffenden Kraftfunktion (bzw. der zweiten Ableitung der Potentialfunktion), letztere der Kraft selbst, dividiert durch den jeweiligen Abstand proportional.

$$\left.\begin{aligned} A &= \Phi''(R_{10}), \\ B &= \frac{1}{R_{10}}\Phi'(R_{10}), \\ D &= X''(R_{13}), \\ E &= \frac{1}{2}\left[\Psi''(R_{12}) + \frac{1}{R_{12}}\Psi'(R_{12})\right], \\ F &= \frac{1}{2}\left[-\Psi''(R_{12}) + \frac{1}{R_{12}}\Psi'(R_{12})\right], \\ H &= \frac{1}{R_{13}}X'(R_{13}), \\ J &= \frac{1}{R_{12}}\Psi'(R_{12}), \\ K &= \frac{1}{2}\left[-\Psi''(R_{12}) + \frac{1}{R_{12}}\Psi'(R_{12})\right]; \end{aligned}\right\} \qquad (9)$$

dabei soll R den jeweiligen Abstand in der Ruhelage darstellen.

Aus den Gleichungen (9) gelangt man zu folgenden charakteristischen Beziehungen:

$$\begin{aligned} J &= E + F, \\ K &= F, \qquad (10) \\ B &= -4J - 2H. \end{aligned}$$

sowie wegen (5):

Da die Zahlen der Tabelle 1 diesen Bedingungen (weit ausserhalb ihres Unsicherheitsbereiches) nicht entsprechen — vor allem erweist sich die Gleichung $K = F$ als schlecht erfüllt[1]) — ergibt sich, dass ein Zentralkräftesystem zur Darstellung der intramolekularen Kräfte des SF_6 nicht ausreicht.

5. Als Gegenstück zu einem Zentralkräftesystem pflegt man ein sogenanntes Valenzkräftesystem hinzustellen. Wir möchten anstatt dessen lieber mit einem Winkelkräftesystem operieren, einem System also, bei welchem die gegenseitige Lage der Atome und daher auch ihre Schwingungen nur durch Winkelkräfte bedingt sind. Auf diese Weise lässt sich freilich nur die Gestalt, nicht die Grösse der Molekel festlegen; will man letzteres tun, so bleibt nichts übrig als wenigstens noch eine Zentralkraft, etwa eine solche zwischen dem Zentralatom und den Aussenatomen hinzuzunehmen. In Analogie zu Ziffer 4 gelangt man dann für das allgemeine Winkelkräftesystem zu folgendem Potentialansatz:

[1]) Man beachte, dass die Konstanten F und K aus (7) eindeutig, ohne Zusatzannahmen, folgen.

$$\left.\begin{aligned} 2U = {} & \alpha[(x_1-x_0)^2+(y_2-y_0)^2\cdots]+\beta R_{01}^2[\Delta(102)^2+\Delta(105)^2+\cdots] \\ & +\gamma R_{01}^2[\Delta(103)^2+\Delta(204)^2+\cdots]+\delta R_{01}^2[\Delta(012)^2+\Delta(015)^2+\cdots] \\ & +\varepsilon R_{01}^2[\Delta(013)^2+\Delta(024)^2+\cdots]+\zeta R_{01}^2[\Delta(312)^2+\Delta(315)^2+\cdots] \\ & +\eta R_{01}^2[\Delta(412)^2+\Delta(516)^2+\cdots]+\vartheta R_{01}^2[\Delta(512)^2+\Delta(514)^2+\cdots], \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

in welchem die Ausdrücke $\Delta(102)$ usw. Änderungen der von den Atomen 1, 0, 2 usw. eingeschlossenen Winkel und α, β, γ, δ usw. Konstante darstellen. Für den Zusammenhang zwischen diesen Winkeländerungen und den linearen, in Gleichung (1) auftretenden Verrückungen findet man:

$$\left.\begin{aligned} \Delta(102)^2 &= \frac{(x_2-x_0+y_1-y_0)^2}{R_{10}^2}, \\ \Delta(103)^2 &= \frac{(y_1+y_3-2y_0)^2}{R_{10}^2}+\frac{(z_1+z_3-2z_0)^2}{R_{10}^2}, \\ \Delta(012)^2 &= \frac{(y_1+y_2-2y_0+x_2-x_1)^2}{4R_{10}^2}, \\ \Delta(013)^2 &= \frac{(y_1+y_3-2y_0)^2}{4R_{10}^2}+\frac{(z_1+z_3-2z_0)^2}{4R_{10}^2}, \\ \Delta(312)^2 &= \frac{(y_2-y_3+x_3-x_1)^2}{4R_{10}^2}, \\ \Delta(412)^2 &= \frac{(y_2-y_4+x_2+x_4-2x_1)^2}{4R_{10}^2}, \\ \Delta(512)^2 &= \frac{(2x_1-x_3-x_5+2y_5-y_1-y_3+2z_2-z_1-z_5)^2}{12R_{10}^2}. \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

Hieraus resultieren folgende Gleichungen zwischen den allgemeinen Konstanten A, B usw., sowie den Winkelkonstanten $\alpha, \beta, \ldots$:

$$\left.\begin{aligned} A &= \alpha+2\delta, & \alpha &= A+2D+4E-4F, \\ B &= 2\beta+2\gamma+\varepsilon+\delta, & \beta &= D-F-J-K, \\ D &= \eta, & \delta &= -D-2E+2F, \\ 2E &= \zeta+\eta+\vartheta, & \zeta &= -D+2E-2J, \\ 2F &= \delta+\zeta+2\eta+\vartheta, & \eta &= D, \\ 2H &= -2\gamma-\varepsilon-\eta, & \vartheta &= 2J, \\ 2J &= \vartheta, & 2\gamma+\varepsilon &= -D-2H. \\ 2K &= -2\beta-\delta-\zeta-2\vartheta; \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

Da hier γ und ε nur in der Verbindung $2\gamma+\varepsilon$ vorkommen, enthält das allgemeine Winkelkraftsystem (11) insgesamt sieben unabhängige Konstanten, also ebensoviele wie der allgemeine Kraftansatz in Ziffer 2. Letzterer lässt sich daher stets auch unter der Vorstellung von Winkelkräften, vermehrt um eine Zentralkraft, deuten.

Einen Fortschritt gegenüber dem allgemeinen Kraftsystem erhält man daher erst, wenn man von vornherein eine Anzahl der Winkelkon-

stanten gleich Null setzt, also ein spezielles Winkelkraftsystem benutzt; erst dann lässt sich die im allgemeinen Kraftsystem enthaltene Unbestimmtheit beseitigen und ein Urteil darüber abgeben, ob ein Winkelkraftsystem für eine adäquate Wiedergabe der tatsächlichen vorhandenen intramolekularen Kraftwirkungen besonders geeignet ist oder nicht.

Man kann beispielsweise dem Vorgehen von E. B. Wilson jun.[1]) folgend, alle Winkelkonstanten bis auf α, β und δ bzw. alle allgemeinen Kraftkonstanten bis auf A, B, K, F gleich Null setzen. Dann müsste zufolge (5) die Gleichung $B+2K=0$ erfüllt sein, was nach den Zahlen der Tabelle 1 tatsächlich nicht der Fall ist[2]).

6. Nach diesem Befund bleibt offenbar nichts übrig, als den Versuch zu machen, die gesamten intramolekularen Kraftwirkungen des SF_6 in zwei Teile zu zerlegen, von denen der eine aus einem Zentralkraftsystem, der andere aus einem spezielleren Winkelkraftsystem besteht. Freilich muss betont werden, dass diese Zerlegung nicht willkürfrei durchführbar ist; es müssen daher verschiedene an sich plausible Möglichkeiten zur Diskussion gestellt werden.

a) Beliebiges Zentralkräftesystem, vereinfachtes (Wilsonsches) Winkelkräftesystem. Da in letzterem $H_w=J_w=E_w=0$, gilt $H=H_z$, $J=J_z$, $E=E_z$[3]). Auf Grund der Bedingungen (10) gelangt man dann unmittelbar zu Angaben für B_z, F_z und K_z und aus diesen wieder zu bestimmten Werten für F_w, K_w und B_w. Die entsprechenden Zahlenangaben finden sich in Tabelle 2 (Spalte 1 und 2) wiedergegeben.

Tabelle 2.

Konstante	Zentralkräftesystem	Vereinfachtes Winkelkräftesystem	Coulombsches Kräftesystem	Winkelkräftesystem nach Ziffer 6b
F	$-0{\cdot}51$	$+0{\cdot}14$	$-0{\cdot}32$	$-0{\cdot}05$
K	$-0{\cdot}51$	$-0{\cdot}27$	$-0{\cdot}32$	$-0{\cdot}46$
H	$-0{\cdot}095$	—	$-0{\cdot}075$	$-0{\cdot}02$
J	$-0{\cdot}16$	—	$-0{\cdot}21$	$+0{\cdot}05$
E	$+0{\cdot}35$	—	$+0{\cdot}105$	$+0{\cdot}245$
B	$+0{\cdot}83$	$+0{\cdot}54$	$+1{\cdot}00$	$+0{\cdot}37$

[1]) Wiedergegeben bei Yost, Steffens und Gross (loc. cit.). Die von Wilson angegebenen Formeln (10) und (11) für die Normalschwingungen ν_5 und ν_6 haben wir nicht zu verifizieren vermocht; die mit diesen berechneten Werte für die Frequenzen ν_5 und ν_6 (Tabelle 3 der genannten Arbeit) dürften daher unrichtig sein.
[2]) Als völlig unbrauchbar erweist sich das zur Zeit häufig bei Kohlenwasserstoffen u. dgl. benutzte einfache Valenzkräftesystem, bei welchem nur α und β als von Null verschieden angenommen werden. Da bei diesem $F=0$ gilt, mussten ν_1 und ν_2 zusammenfallen. [3]) Die Konstanten eines Zentralkraftsystems werden im folgenden mit dem Index z, die eines Winkelkräftesystems mit dem Index w versehen.

b) COULOMBsches Zentralkräftesystem und beliebiges Winkelkräftesystem. Da die Molekel bei ausschliesslichem Vorhandensein einer COULOMBschen Kraft (Anziehung zwischen den Zentralatomen und den Aussenatomen, Abstossung zwischen den Aussenatomen) nicht stabil wäre, muss man noch eine Abstossungskraft zwischen dem Zentralatom und den Aussenatomen einführen. Die Kraftkonstanten sind jedoch, mit Ausnahme von A, unabhängig von der speziellen Wahl dieser Abstossungskraft. Führt man zur Abkürzung $\frac{e_0^2}{R_{10}^3} = \varepsilon$ ein, so erhält man:

$$\left.\begin{aligned} B &= (1/4 + \sqrt{2})\,\varepsilon, \\ D &= 1/4\,\varepsilon, \\ E &= \frac{1}{4\sqrt{2}}\,\varepsilon, \\ F = K &= -\frac{3}{4\sqrt{2}}\,\varepsilon, \\ H &= -1/8\,\varepsilon, \\ J &= -\frac{1}{2\sqrt{2}}\,\varepsilon. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Nach den Messungen von H. BRAUNE und S. KNOCKE[1]) kann nun R_{10} als bekannt vorausgesetzt werden ($R_{10} = 1{\cdot}56 \cdot 10^{-8}$ cm); setzt man ferner für e_0 den vollen Wert der elektrischen Elementarladung ein, so resultiert $\varepsilon = 0{\cdot}600 \cdot 10^5$. Es ergaben sich auf diese Weise für die Kraftkonstanten die in der vorletzten Spalte der Tabelle 2 angegeben Zahlen. Überraschenderweise zeigt sich, dass das COULOMBsche Kräftesystem mit den dort für das Zentralkräftesystem angegebenen Werten sowohl was die Grössenordnung, als auch was das Vorzeichen anlangt, recht weitgehend übereinstimmt.

Man kann nun offenbar noch einen Schritt weitergehen, indem man das COULOMBsche Kräftesystem für das Valenzkräftesystem als streng richtig ansieht und zusieht, welche Kraftkonstanten dann für das Winkelkräftesystem übrig bleiben. Es ergeben sich auf diese Weise die in der letzten Spalte der Tabelle 2 verzeichneten Zahlen, aus denen sich für die charakteristischen Winkelkraftkonstanten folgende Werte berechnen:

$$\beta \sim 0{\cdot}50 \cdot 10^5, \quad \delta \sim -0{\cdot}63 \cdot 10^5, \quad \zeta \sim 0{\cdot}35 \cdot 10^5, \quad \eta \sim 0{\cdot}04 \cdot 10^5,$$
$$\vartheta \sim 0{\cdot}10 \cdot 10^5.$$

[1]) BRAUNE, H. und KNOCKE, S., Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 308.

Es überwiegen also, wie es von vornherein plausibel erscheint, diejenigen Kräfte, die sich einer Veränderung der beiden Winkel (102) und (012) widersetzen, doch fällt auch die Richtkraft des Winkels (312) noch merklich ins Gewicht[1]).

Nun ist freilich die vorgenommene Trennung in ein Zentralkräftesystem und ein Winkelkräftesystem sicher zu primitiv, um auf das voranstehend erhaltene Ergebnis grösseres Gewicht legen zu können; tatsächlich sind eben die intramolekularen Kräfte so beschaffen, dass weder das eine noch das andere Kräftesystem den wirklichen Verhältnissen gerecht wird. Immerhin erscheint es wohl nicht abwegig, die tatsächlich wirksamen Kräfte zu zerlegen in solche, die von den Atomen selbst als Zentren ausgehen und solche, die durch eine Formelastizität des Elektronengebäudes der ganzen Molekel bedingt sind und die daher am einfachsten durch Winkelkräfte dargestellt werden. Erkennt man diesen Standpunkt als gerechtfertigt an, so zeigt sich, dass ein grosser Teil der intramolekularen Kräfte (namentlich diejenigen zwischen den Aussenatomen), dem Coulombschen Gesetz (und zwar unter Einsetzung des vollen elektrischen Elementarquantums) entspricht, dass freilich nebenbei noch eigentümliche Deformationskräfte wirksam sind, die nicht durch eine Zentralkraft darstellbar sind. So erhält überraschenderweise durch unsere Ergebnisse das von vielen Seiten heftig bekämpfte elektrostatische Kosselsche Molekülmodell[2]) bis zu einem gewissen Grade eine neue Stütze: Soweit man die intramolekularen Kräfte überhaupt als Zentralkräfte ansehen kann, verhalten sie sich hinsichtlich Vorzeichen und Grössenordnung zum mindesten ähnlich wie Coulombsche Kräfte, die in den Zentren der als völlig ionisiert anzusehenden Atome angreifen.

[1]) Dieser Befund mag beim ersten Anblick paradox erscheinen; betrachtet man, wie es bei Verwendung eines Winkelkräftesystems sinngemäss erscheint, die gesamte Molekel gewissermassen als ein Kontinuum, so wird das Ergebnis etwas anschaulicher, indem es besagt, dass sich die Molekel einer Deformation ihrer äusseren Partien im Sinne einer tangentialen Verzerrung (z. B. einer Verschiebung der Nachbarschaft des Atoms 3) ziemlich stark widersetzt, bzw. mit einer gleichgerichteten Verschiebung der beiden in der Ebene der Bewegungsrichtung liegenden Atome (4 und 2) auf die Verzerrung reagiert. [2]) Freilich sah Kossel die Atomionen der Molekel in erster Näherung als völlig starr an; insofern bedurfte selbstverständlich das ursprüngliche Modell einer prinzipiellen Erweiterung, die zuerst von Born vorgenommen wurde.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie und theoretische Physik.
Juli 1934.

Autorenregister von Band 26.

Brauer, Ein lichtelektrisches Photometer für reaktionskinetische Messungen 71.

Briegleb, Zur Theorie der Molekülverbindungen organischer Nitrokörper 63.

Cheng, Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung XXXV. Die Raman-Spektren einiger Acetyl- und Acetonitrilverbindungen 288.

Christiansen und Wulff, Untersuchungen über das Liesegang-Phänomen. I. Versuch zu einer Theorie von J. A. Christiansen 187.

Coehn und May, Über das Ausbleiben der Photolyse extrem getrockneten Kohlendioxyds 117.

Dehlinger, Stetiger Übergang und kritischer Punkt zwischen zwei festen Phasen 343.

Epstein und Steiner, Messung des Raman-Effektes bei tiefen Temperaturen 131.

Eucken und Ahrens, Die Normalschwingungen des Schwefelhexafluorids. (Teilweise unter Mitwirkung von E. Bartholomé und L. Bewilogua) 297.

— und Sauter, Über die intramolekularen Kräfte in Oktaedermolekeln, speziell im SF_6, auf Grund der Normalschwingungen 463.

Feldmann und Stern, Zur Photolyse der Silberhalogenide 45.

Friberg, Über eine Gleichförmigkeit in der Dispersion flüssiger und gasförmiger Kohlenwasserstoffe 195.

Geffcken und Price, Zur Frage der Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens und der scheinbaren Molrefraktion in verdünnten Lösungen 81.

Ghosh, Murthi und das Gupta, Untersuchungen über die photosensibilisierende Wirkung von Jod. Die isomere Umwandlung von Allo-cinnamyliden-essigsäure in die Normalform. Teil I 255.

— — Untersuchungen über die photosensibilisierende Wirkung von Jod. Die isomere Umwandlung von Allo-cinnamyliden-essigsäure in die Normalform. Teil II 267.

Go und Kratky, Röntgenographische Studien an Choleinsäuren 439.

Götzky und Günther, Die Anregung der Chlorknallgasreaktion durch Röntgenstrahlen 373.

Günther und Cohn, Die Anregung von Gasreaktionen durch Ionen 8.

Herzberg und Sponer, Über die Dissoziationswärme des Stickstoffmoleküls 1.

Herzfeld und Goeppert-Mayer, Das Verhalten von in Palladium gelöstem Wasserstoff 203.

Kaischew und Stranski, Über den Mechanismus des Gleichgewichts kleiner Kriställchen. II 114.

— — Zur kinetischen Ableitung der Keimbildungsgeschwindigkeit 317.

Karagunis und Drikos, Zur Stereochemie der freien Triarylmethylradikale. Eine total asymmetrische Synthese 428.

Ketelaar, Das elektrische Leitvermögen des Ag_2HgJ_4. Ein Beitrag zur Frage nach dem Leitungsmechanismus in den gutleitenden festen Stoffen 327.

Klar, Über die Austauschbarkeit von Wasserstoffatomen in organischen Verbindungen mit den Wasserstoffatomen des Wassers 335.

Kohlrausch und Köppl, Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung XXXII. Die Raman-Spektren der Paraffine 209.

Krause, Über Ferromagnetismus und Struktur des Eisen(II, III)-oxyds 58.

Moelwyn-Hughes, Die katalytische Wirksamkeit des Deuteriumions (D_3O^+) 272.

— Über den Temperaturkoeffizienten der Rohrzuckerinversion 281.

Pohland, Eine handliche Röntgen-Vacuumkamera für beliebige tiefe Temperaturen 238.

Rădulescu und Jula, Beiträge zur Bestimmung der Abstufung der Polarität des Aminstickstoffes in den organischen Verbindungen. (Vorläufige Mitteilung) 390.

— — Über die Rolle der Polarität der *N*-Atome bei der Bildung der farbigen Polynitrokomplexe der Benzolreihe 395.

Rau und Narayanaswamy, Die Bestimmung von Dipolmomenten nach der Methode der verdünnten Lösungen. I. und II. Teil 23.

Reinicke, Bestimmt gerichtete, schwache Nebenvalenzkräfte als die wirklichen Farbträger (Chromophore) 159.

Reischauer, Über die Adsorption von Sauerstoff und Wasserstoff an kompaktem Platin 399.

Schaaff, Über den Einfluss von Gasen auf den lichtelektrischen Effekt des Platins 413.

Schumacher und Wolff, Die durch belichtetes Chlor sensibilisierte Phosgenbildung aus Chloroform und Sauerstoff 453.

Stranski und Kaischew, Über den Mechanismus des Gleichgewichts kleiner Kriställchen 100.

— — Über den Mechanismus des Gleichgewichts kleiner Kriställchen. III 312.

Strassmann, Untersuchungen über Oberflächengrösse und Gitteränderungen kristallisierter Salze nach der Emaniermethode von Hahn 353.

— Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Gitterstruktur und Gasdurchlässigkeit organischer Salze nach der Emaniermethode von Hahn 362.

Straumanis, Das Wachstum von Metallkristallen im Metalldampf. III 246.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

OCT 23 1934

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-Wien, BAUR-Zürich, BENEDICKS-Stockholm, BENNEWITZ-Jena, BILTZ-Hannover, BJERRUM-Kopenhagen, BORN-Cambridge, BRAUNE-Hannover, BREDIG-Karlsruhe, BRÖNSTED-Kopenhagen, CENTNERSZWER-Warschau, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, COEHN-Göttingen, COHEN-Utrecht, DEBYE-Leipzig, DONNAN-London, DRUCKER-Upsala, EBERT-Karlsruhe, EGGERT-Leipzig, EUCKEN-Göttingen, v. EULER-Stockholm, FAJANS-München, FRANCK-Kopenhagen, FREUNDLICH-London, FRUMKIN-Moskau, FÜRTH-Prag, GERLACH-München, H. GOLDSCHMIDT-Göttingen, V. M. GOLDSCHMIDT-Göttingen, GRIMM-Ludwigshafen, HAHN-Berlin, v. HALBAN-Zürich, HANTZSCH-Dresden, HENRI-Lüttich, HERTZ-Berlin, HERZFELD-Baltimore, v. HEVESY-Freiburg i. Br., HINSHELWOOD-Oxford, HUND-Leipzig, HÜTTIG-Prag, JOFFÉ-Leningrad, KALLMANN-Berlin, KOSSEL-Danzig, KRÜGER-Greifswald, KUHN-Karlsruhe, LADENBURG-Princeton, LANDÉ-Columbus, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LONDON-Oxford, LUTHER-Dresden, MARK-Wien, MECKE-Heidelberg, MEITNER-Berlin, MEYER-Genf, MITTASCH-Oppau, MOLES-Madrid, NERNST-Berlin, J. UND W. NODDACK-Berlin, PANETH-London, POLANYI-Manchester, RIESENFELD-Berlin, ROTH-Braunschweig, SCHEIBE-München, SCHMIDT-Münster, SCHOTTKY-Berlin, SEMENOFF-Leningrad, SIEGBAHN-Upsala, SIMON-Oxford, SMEKAL-Halle, SVEDBERG-Upsala, STERN-Pittsburgh, TAYLOR-Princeton, THIEL-Marburg, TUBANDT-Halle, VOLMER-Berlin, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Göttingen, WEGSCHEIDER-Wien, WEIGERT-Leipzig, WINTHER-Kopenhagen, UND ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE

26. BAND, HEFT 6

MIT 20 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1934 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Z. physik. Chem. (B)

Ausgegeben September 1934

Printed in Germany

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM 28.80